

**Photolumineszenzuntersuchungen
an epitaktischem GaAs
mit Si-, Ge- und Sn- Dotierung**

Werner Schairer

1970

Photolumineszenzuntersuchungen an epitaktischem GaAs
mit Si-, Ge- und Sn-Dotierung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
W e r n e r S c h a i r e r
aus
Reutlingen

Frankfurt am Main

Juli 1970

Gedruckt mit Genehmigung der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Frankfurt am Main



Dekan: Professor Dr. H. Oelschläger

Erster Berichterstatter: Professor Dr. H.-J. Queisser

Zweiter Berichterstatter: Professor Dr. J. Treusch

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Oktober 1970

Inhaltsverzeichnis

	Seite:
I. Zusammenfassung	1
II. Einleitung	3
III. Experimentelles	6
1. Methode	6
2. Apparatur	6
2.1. Photolumineszenz	6
2.2. Absorption und Photoleitung	8
2.3. Druckexperimente	8
3. Kristalle	9
IV. Experimentelle Ergebnisse	11
1. Si-dotiertes GaAs	11
2. Ge-dotiertes GaAs	13
3. Sn-dotiertes GaAs	14
3.1. Tiefes Zentrum	14
3.2. Flache Zentren	14
3.3. Gebundenes Exziton	17
4. Undotiertes GaAs	19
V. Diskussion und Deutung	22
1. Si-dotiertes GaAs	23
2. Ge-dotiertes GaAs	25
3. Sn-dotiertes GaAs	29
3.1. Tiefes Zentrum	29
3.2. Flache Zentren	32
3.3. Gebundenes Exziton	34
4. Zusammenfassende Betrachtung	38
5. Undotiertes GaAs	40
VI. Anhang	50



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0015

Seite:

Literaturverzeichnis	53
Bild-Erklärungen	56

Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- 1) J. Phys. Chem. Solids 30, 2225 (1969)
- 2) Bull. Am. Phys. Soc. II, 15, 279 (1970)

I. ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über Photolumineszenzuntersuchungen an schwach Si-, Ge- und Sn-dotierten Epitaxie-Schichten hoher Qualität berichtet. Ergänzende Messungen wurden an undotierten Schichten vorgenommen. Die Photolumineszenz wurde in Abhängigkeit von Temperatur, Anregungsintensität und, soweit möglich, Dotierung untersucht.

Schwach Si-dotiertes GaAs weist 3 Emissionslinien auf. Die Deutung der mittleren Linie bei $1,498_2 \text{ eV}$ ($T \leq 4,2^\circ \text{K}$) war bisher umstritten. Wir schlagen als Ursache einen Übergang vom ersten angeregten Zustand eines Si-Donators zum Grundzustand eines Si-Skzeptors vor.

Ge-dotiertes GaAs zeigt 2 Emissionslinien bei $1,476 \text{ eV}$ und $1,480 \text{ eV}$. Wir deuten diese als Donator-Ge-Akzeptor bzw. Band-Ge-Akzeptor Übergang. Dieses Modell gestattet alle Beobachtungen teils qualitativ teils quantitativ zu verstehen. Für die Energie des Ge-Akzeptors erhalten wir

$$E = (42 \pm 1) \text{ meV}, \quad (T \leq 20^\circ \text{K}).$$

Sn-dotiertes GaAs zeigt eine Reihe von Emissionslinien. Von diesen konnten wir 2 sicher auf Sn zurückführen. Die eine Linie ist relativ breit und liegt bei $1,349 \text{ eV}$; sie zeigt reiche Struktur auf der Niederenergieseite. Wir deuten diese Emission als Band-Sn-Akzeptor Rekombination, wobei entsprechend der Tiefe des Zentrums starke Kopplung an TA- und LO-Phononen stattfinden. Die Energie des Sn-Akzeptors ergibt sich zu

$$E = (171 \pm 1) \text{ meV}, \quad (T \leq 20^\circ \text{K}).$$

Die zweite, sehr scharfe Linie bei $1,507 \text{ eV}$ wird als gebundenes Exziton gedeutet. Das bindende Zentrum ist mit hoher Wahrscheinlichkeit der oben identifizierte Akzeptor, der durch Sn-Dotierung in GaAs eingeführt wird. Dieser Akzeptor bindet das Exziton unter gleichzeitiger Bindung eines Loches, d.h. im neutralen Zustand.

Undotiertes GaAs zeigt bei $1,5^\circ \text{K}$ eine scharfe Emissionslinie bei $1,5124_1 \text{ eV}$, die 3 Satelliten bei $1,4939_8 \text{ eV}$, $1,4906_4 \text{ eV}$ und $1,4758_9 \text{ eV}$ besitzt. Dieser Komplex von Linien wird als Rekombination eines an einen neutralen Akzeptor gebundenen Exzitons gedeutet. Bei dem elektronischen Übergang tritt "partielle Augerrekombination" auf, d.h. ein Teil der Energie des Exzitons wird auf den Akzeptor übertragen, so dass dieser nach der Rekombination in einem angeregten Zustand verbleibt. Die Energie der beiden niedrigsten angeregten Zustände des Akzeptors wird bestimmt.

II. EINLEITUNG

In III-V-Halbleitern zeigen vierwertige Elemente in elektrischer Hinsicht amphoteres Verhalten.¹⁾ Das heißt, sie können in verschiedener Weise in das Wirtsgitter eingebaut werden, so daß sie entweder als Donatoren oder als Akzeptoren wirken. Donatoren erhält man bei Substitution eines 3-wertigen Atoms, Akzeptoren bei Substitution eines 5-wertigen Atoms.

Die Dotierungsstoffe Si und Ge in GaAs wurden bereits intensiv erforscht. Über Sn ist weniger bekannt, wiewohl auch Sn ein häufig benutztes Dotierungselement ist. Die Eigenschaften von Pb als Störatom sind noch weitgehend unbekannt. Im folgenden wird ein kurzer Überblick über den Stand der Lumineszenzuntersuchungen und ergänzender Messungen an GaAs mit 4-wertigen Dotierungselementen gegeben. Die Darlegungen werden zeigen, daß Messungen an möglichst reinen Proben, wie sie diese Arbeit beschreibt, von großer Nützlichkeit sind.

Es ist bekannt, daß Si-Dotierung sowohl n- als auch p-Leitung in GaAs bewirken kann.²⁾ Beim Kristallwachstum aus einer Ga-Lösung erhält man oberhalb von etwa 800°C n-leitende, darunter p-leitende Kristalle³⁾. Dieser Effekt wird ausgenutzt um z.B. Dioden⁴⁾ herzustellen, die auf der p- und n-Seite das gleiche Dotierungselement enthalten. Trotzdem sind auf diesem Gebiet noch viele Fragen offen, denn Spitzer und Panisch⁵⁾ haben gefunden, daß auch in p-leitendem GaAs die Konzentration der Si-Atome auf Ga-Platz größer ist als diejenige auf As-Platz, man also n-Leitung erwarten müßte. Auch der Vorschlag, daß $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{As}}$ -Paare als tiefere Akzeptoren⁶⁾ wirken, bringt keine vollständige Klärung. Kressel und Mitarbeiter⁸⁾ haben in relativ hoch dotiertem GaAs, das durch Flüssig-Epitaxie gewonnen wurde, 2 Akzeptorniveaus 30 und 100 meV über dem Valenzband gefunden. Das erste Niveau wird einem Si-Atom auf As-Platz zugeschrieben, über das zweite wird keine Aussage gemacht; möglicherweise könnte es sich um ein Si-Si-Paar handeln. Um erhöhte Schwierigkeiten durch Komplexbildung zu vermeiden haben Bogardus und Bebb⁹⁾

sowie Williams ¹⁰⁾ Untersuchungen an sehr niedrig dotiertem GaAs durchgeführt. Sie finden übereinstimmend im Bereich des flachen Akzeptors 3 Emissionslinien. Bogardus und Bebb deuten diese Linien als Band-Si-Akzeptor Übergang, als Rekombination eines an einen ionisierten Si-Akzeptor gebundenen Exzitons und als Donator-Si-Akzeptor Übergang. Wir schlagen für den an zweiter Stelle genannten Prozeß eine Alternative vor.

Ähnlich wie Si vermag auch Ge sowohl Donatoren als auch Akzeptoren in GaAs zu bilden. Im Falle der Flüssig-Epitaxie scheint jedoch stets das Akzeptorverhalten zu überwiegen. Rosztoczy u.a. ¹¹⁾ sowie Constantinescu u.a. ¹²⁾ finden übereinstimmend, jedoch im Gegensatz zu Kressel u.a. ¹³⁾, stets p-Leitung bei Temperaturen zwischen 875°C und 900°C und Ge-Konzentrationen zwischen kleinen Prozentsätzen und 60%. Die Energieangaben über den Ge-Akzeptor schwanken erheblich, teilweise mag dies an der unterschiedlich starken Dotierung liegen. Kressel u.a. ¹³⁾ ¹⁴⁾ geben für relativ hoch dotiertes Material 3 Akzeptorenergien zu 30 meV, 70 meV und 200 meV an. Die beiden tiefen Akzeptoren werden im Einzelnen unbekannten Komplexen mit Ge zugeschrieben, bei dem flachen Akzeptor wird ein Ge-Atom auf As-Platz vermutet. Williams ¹⁵⁾ findet bei mittleren Dotierungen (ca. 10^{14} cm⁻³) ebenfalls ein Niveau bei etwa 70 meV (66 meV) und nimmt als Ursache eine As-Leerstelle neben einem Ge-Atom auf As-Platz an. In relativ niedrig dotiertem GaAs finden Williams ¹⁶⁾, Constantinescu ¹²⁾ und Rosztoczy ¹¹⁾ für den flachen Akzeptor Energien von 39 meV, 43 meV und 38 meV. Wir haben den flachen Akzeptor genauer untersucht und neue Einzelheiten gefunden.

Die elektrischen Eigenschaften von Sn in GaAs wurden von verschiedenen Gruppen untersucht ¹⁷⁾ ¹⁸⁾, dabei wurde übereinstimmend n-Leitung gefunden. Über Photolumineszenzmessungen an Sn-dotiertem GaAs scheint nur eine einzige Arbeit veröffentlicht worden zu sein. In dieser Arbeit berichten Kressel u.a. ¹⁹⁾ über einen Sn-Akzeptor mit einer

Tiefe von 200 meV. Ein flacheres Zentrum konnte nicht gefunden werden, deshalb wird vermutet, daß es sich bei dem Akzeptor um ein Sn-Atom auf As-Platz handelt. Wir können die Angaben von Kressel durch Messungen an sehr reinem GaAs wesentlich präzisieren und ergänzen.

Unsere Photolumineszenzuntersuchungen an schwach mit Si, Ge in Sn dotiertem GaAs haben wir ergänzt durch Messungen an undotiertem GaAs sowie Absorptions- und Photoleitungsmessungen.

III. EXPERIMENTELLES

1. Methode

Eine Substanz, die mit Licht bestrahlt wird, emittiert in vielen Fällen auf Grund dieser Energiezufuhr wieder Licht. Diese Erscheinung bezeichnet man als "Photolumineszenz".

Die Untersuchung der Photolumineszenz stellt eine spezielle Form der Spektroskopie dar. Durch Absorption des einstrahlten Lichtes wird der untersuchte Körper in einen angeregten Zustand versetzt, dessen Besetzung nicht mehr dem thermischen Gleichgewicht entspricht. Es besteht nun eine mehr oder weniger ausgeprägte Tendenz wieder in den Zustand des thermischen Gleichgewichtes zurückzukehren. Dazu muß der Körper Energie abgeben, z.B. in Form von Licht. Dies geschieht in allgemeinen unter Einschaltung verschiedener erlaubter Zwischenzustände. Die energetische Lage und die Eigenschaften dieser Zwischenzustände sind das Untersuchungsobjekt der Photolumineszenzmethode.

Zur Ergänzung der Photolumineszenzuntersuchungen wurden Absorptions- und Photoleitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Auf diese soll hier nicht näher eingegangen werden, da sie nur am Rande benutzt wurden.

2. Apparatur

2.1. Photolumineszenz

Die experimentelle Anordnung ist in Bild 1a dargestellt, Ihre Hauptelemente sind

- a) die Anregungslichtquelle, ein Gaslaser
- b) der Kryostat K, der die Probe enthält
- c) das Spektrometer mit Detektor
- d) die Nachweiselektronik

a) Als Anregungslichtquelle wurden verschiedene He/Ne Laser oder ein Ar^+ -Laser verwendet. Die Leistung der He/Ne Laser ($6328 \text{ \AA}$) liegt bei 0,5 , 5 und 50 mW, der Ar^+ -Laser leistet bei $5140 \text{ \AA}$ etwa 500 mW. Zur Ausschaltung von Gasentladungslinien dient ein Interferenzfilter IF, zur Variation der Anregungsintensität ein Graufilter GF.

b) Der Kryostat enthält als Kühlmittel ein flüssiges Gas, zumeist He oder H_2 . Die untersuchte Probe taucht unmittelbar in das Kühlmittel ein, so daß ein guter thermischer Kontakt sichergestellt ist.

c) Das Spektrometer ist ein $3/4 \text{ m}$ Czerny-Turner Gitterinstrument von Spek. Das Auflösungsvermögen in der ersten Ordnung beträgt bei der minimalen förderlichen Spaltbreite $0,1 \text{ \AA}$. Die auf den Eintrittsspalt fokussierte Lumineszenzstrahlung wird zunächst durch ein Kantenfilter KF geschickt. Es absorbiert das von der Probe reflektierte Anregungslicht, während das längerwellige Lumineszenzlicht durchgelassen wird.

Als Detektor dient ein ITT FW-118 Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) mit S1-Kathode. Dieser Vervielfachertyp besitzt eine sehr kleine effektive Kathodenfläche (in unserem Fall $5 \text{ mm } \varnothing$), wodurch der Dunkelstrom wesentlich verkleinert wird. Zur weiteren Verringerung des Dunkelstroms wird die Kathode mit kaltem N_2 -Gas gekühlt auf ca. -30°C . Die Verbindung zwischen Austrittsspalt und Kathode stellt ein Lichtleiter (Querschnittswandler von $3 \times 6 \text{ mm}^2$ auf rund, Durchmesser 5 mm , 15 cm lang, Schott) her.

d) Der Nachweis des SEV-Signals geschieht mit "Lock-In"-Technik. Dadurch ist es möglich das Rauschspektrum auf eine Bandbreite von der Größenordnung 1 Hz einzuengen. Die Modulationsfrequenz des Anregungslichtes beträgt etwa 540 Hz . Das Lock-In-Signal wird auf einem x-t-Schreiber festgehalten.

Die Nachweisgrenze der Apparatur wird zu 750 Photonen je sec am Austrittsspalt des Monochromators abgeschätzt.

Dieser Wert gilt für die max. Empfindlichkeit des Ver-
vielfachers im Bereich zwischen 4000 und 9000 Å und ist
für ein Signal zu Rauschverhältnis 1 mit Hilfe der
SEV-Verstärkung gewonnen +).

2.2. Absorptions- und Photoleistungsmessungen

Die Abwandlung der Apparatur für die Absorptions- und
Photoleistungsmessungen ist in Bild 1 b und c dargestellt.
Als zusätzliche Elemente treten hier eine Wolframlampe W1
(150 W Halogenlampe, Osram) mit stabilisierter Stromver-
sorgung für die Absorption, sowie eine stabilisierte
Spannungsquelle für die Photoleistungsmessungen auf. In
letzteren Falle wurden die Proben (n-leitend) durch Anlie-
gen von Sn Kont aktiviert. Die Kontakte sind durch Platin,
sowie eine Blende vor Belichtung geschützt. Zur Messung
wird die Probe mit einem Widerstand von der Größenordnung
des Probenwiderstandes in Reihe geschaltet und das Signal
zwischen Probe und Vorwiderstand abgenommen.

2.3. Druckexperimente

Für einige ergänzende Druckexperimente wurden die zu
messenden Kristallplättchen (Dicke ca 500 µ) mit Silikon-
fett auf Cu oder Quarz aufgeklebt. Bei Abkühlung tritt
infolge unterschiedlicher thermischer Ausdehnung ein in
der Ebene des Plättchens isotroper Druck (Cu), bzw. Zug
auf ²⁰⁾. Die auftretenden Spannungen können nach uniaxialen
und hydrostatischen Komponenten zerlegt werden ²¹⁾. Die
resultierenden Spannungen lassen sich allerdings nur ab-
schätzen, bzw. indirekt durch Vergleich mit eventuell
bekannten Literaturdaten bestimmen.

+) Zum Zusammenhang zwischen Luxen und Watt siehe z.B.
Thewlis, Enzyklopädie

3. Kristalle

Untersucht wurden hauptsächlich schwach dotierte Epitaxialschichten. Die elektrischen Eigenschaften und weitere Daten der Schichten sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die Kristalle VE und FE sind nach dem Verfahren der Flüssig-Epitaxie ²²⁾ von W. Stein (Varian, Palo Alto, USA) bzw. Elisabeth Grobe (Fernmeldetechnisches Zentralamt, Darmstadt) hergestellt worden. Die Schichten TE sind durch Gas-Phasen-Epitaxie ²³⁾ abgeschieden worden, wobei das Dotierungselement Ge der Ga-Quelle beigegeben wurde. Diese Schichten stammen von W. Gramann (Telefunken, Heilbronn). Neben den in der Tabelle angegebenen Dotierungselementen Sn und Ge enthalten alle Kristalle geringe Mengen Si, die sich bei Verwendung von Quarzapparaturen nicht vermeiden lassen. Daher war es möglich, alle drei Elemente in GaAs zu untersuchen. Die Substratorientierung ist in allen Fällen [100] .

Tabelle I

Kennwerte der untersuchten Kristalle

Kristall Nr.	Dotie- rungs- stoff	Dicke [μ]	Zimmertemperatur		77 °K	
			n [cm^{-3}]	[cm^2/vs] μ	n [cm^{-3}]	[cm^2/vs] μ
VE 1	(Sn ?)				$2 \cdot 10^{13}$	85.000
VE 2	Sn	90			$7 \cdot 10^{14}$	
VE 3	Sn		$3 \cdot 10^{15}$			
FE 200	-	97	$2,4 \cdot 10^{13}$	7750	$2,5 \cdot 10^{13}$	107.480
FE 209	Sn	11	$1,0 \cdot 10^{15}$	7055	$1,0 \cdot 10^{15}$	35.280
FE 201	Sn	12	$2,8 \cdot 10^{15}$	6590	$2,5 \cdot 10^{15}$	30.180
FE 196	Sn	10	$8,9 \cdot 10^{15}$	5860	$7,3 \cdot 10^{15}$	23.350
FE 219	Sn	20	$1,8 \cdot 10^{16}$	5656		
FE 225	Sn	15	$4,7 \cdot 10^{16}$	5043		
TE 143	-	11	$2,5 \cdot 10^{15}$			
TE 124	Ge	8	$2 \cdot 10^{14}$			
TE 129	Ge	14	$7 \cdot 10^{14}$			
TE 139 b	Ge	15	$1 \cdot 10^{16}$			

IV. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Dieses Kapitel enthält alle experimentellen Ergebnisse, soweit sie für die von uns vorgeschlagenen Rekombinationsmodelle von Belang sind. Die Unterabschnitte sind nach den verschiedenen Dotierungselementen Si, Ge und Sn gegliedert. Ein letzter Abschnitt enthält die Ergebnisse, die an undotierten Schichten gewonnen worden sind.

1. Si - d o t i e r t e s G a A s

Die hier behandelten Ergebnisse für GaAs:Si wurden vornehmlich an Probe VE 1^o gewonnen. Diese Probe ist, wenn überhaupt, nur sehr schwach Sn-dotiert ($n=2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), enthält aber wie alle GaAs-Kristalle geringe Mengen Si als Verunreinigung.

Das Photolumineszenzspektrum zwischen 8555 und 8280 Å bei den Temperaturen 1,5°, 4,2°, 14,0° und 20,3°K ist in Bild 2 gezeigt. Die Anregungsintensität beträgt in allen Fällen etwa $1/755 \text{ W/mm}^2 \approx 1,3 \text{ m W/mm}^2$. Es treten 3 Emissionsbanden A, B und C bei etwa 8300, 8320 und 8340 Å auf.

Wie man Bild 2 entnimmt, verschoben sich die Banden B und C mit höherer Temperatur zu größeren Energien (0,3 bzw. 0,35 meV zwischen 1,5° und 4,2°K). Trotzdem bleibt der Abstand der beiden Linien im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant bei $E=3,7 \text{ meV}$.

Die Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von Bande B zu Bande A ist in der folgenden Tabelle enthalten. Die Intensität wurde der Fläche unter den Banden entnommen, wobei die überlappende Emission wie in Bild 2 eingezeichnet, in Einzelbanden aufgelöst wurde.

T a b e l l e II

Temperaturabhängigkeit der Intensität der Banden B und C

T [°K]	14	4,2	1,5
1/kT [meV ⁻¹]	0,83	2,76	7,14
I _B [cm ²]	724	42,4	11,15
I _C [cm ²]	45	83,9	26,75
I _B /I _C	10,1	0,50	0,42

Die Verschiebung der Emissionsmaxima von B und C zu höheren Energien mit wachsender Anregungsintensität ist in Bild 3 gezeigt. Die Verschiebung wird für 1,5° und 4,2°K gegeben.

Weiter wurde gefunden, daß die spektrale Lage der Banden B und C von der Dotierung abhängt. In Probe VE₂ sind beide Emissionslinien bei gleichen Anregungsintensitäten im Mittel um 2 Å (40,4 meV) zu höheren Energien verschoben.

Die Lumineszenzintensität der Banden B und C ist eine lineare Funktion der Anregungsintensität. Die Emission beginnt jedoch für die höchsten Anregungsintensitäten in eine Sättigung überzugehen.

In Bild 4 sind die Banden B und C mit ihren Phononensatelliten gezeigt. Die Temperatur beträgt 1,5°K, die Anregungsintensität etwa 1 W/mm². Der Abstand der Satelliten von den O-Phononenlinien ist für Bande B 36,5 meV, für Bande C 36,3 meV. Das Intensitätsverhältnis zwischen den Satelliten ergibt sich zu

$$\alpha_B = 0,021 \quad \text{und} \quad \alpha_C = 0,020.$$

Bei der Bestimmung dieser Werte wurden die überlappenden Banden wieder in Einzelbanden zerlegt. Diese Zerlegung ist

allerdings mit einer gewissen Willkür behaftet, besonders deshalb, weil die Banden nicht symmetrisch sind.

2. Ge - d o t i e r t e s G a A s

Das Lumineszenzspektrum einer Ge-dotierten Epitaxie-Schicht wird in Bild 5 gezeigt. Die Elektronenkonzentration bei Zimmertemperatur beträgt $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, die Meßtemperatur ist $1,8^\circ \text{K}$. Außer der Emission an der Bandkante sind die Si-Banden B und C zu erkennen. Neu tritt eine Ge-Emissionslinie B' bei $1,4755 \text{ eV}$ auf; diese ist in der undotierten Probe TE 143 nur schwach angedeutet.

Die Temperaturabhängigkeit der Linie B' zeigt Bild 6. Man erkennt, daß oberhalb von 14°K eine weitere Emissionsbande A' bei etwa $1,480 \text{ eV}$ auftritt, während Linie B' verschwindet.

In Bild 7 ist die Linienform von Bande B' bei verschiedenen Anregungsintensitäten aufgezeichnet. Für hohe Anregungsintensitäten verbreitert sich die Linie auf der Seite höherer Energien und verschiebt sich gleichzeitig in dieser Richtung.

Die Verschiebung der Emissionsmaxima der Banden A' und B' in Abhängigkeit von der Anregungsintensität ist in Bild 8 aufgetragen. Während sich Bande A' nicht erkennbar verschiebt, wandert B' deutlich zu höheren Energien mit zunehmender Anregungsintensität. Beide Banden verschieben sich mit wachsender Temperatur zu höheren Energien.

Die Verschiebung beträgt etwa $0,35 \text{ meV}$, wenn die Anregungsintensität um einen Faktor 10 geändert wird.

Wie im Falle der Si-Emission wurde die Verschiebung des Emissionsmaximums von Bande B' in Abhängigkeit der Dotierung gemessen. Diese Verschiebung ist hier allerdings außerordentlich klein. Sie beträgt etwa 1 Å ($\approx 0,2 \text{ meV}$) zu kleineren Wellenlängen, wenn die Dotierung von $N_D - N_A = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ auf $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ gesteigert wird.

Bild 9 zeigt einen Phononen-satelliten zu Bande B' bei der Temperatur $4,2^{\circ}\text{K}$. Der Energieabstand beträgt $\Delta E = 36,5 \text{ meV}$, das Intensitätsverhältnis unter Berücksichtigung der leicht unterschiedlichen Halbwertsbreite $\alpha_{B'} = 0,062$.

3. Sn - d o t i e r t e s G a A s

3.1. Tiefes Zentrum

Die Emission der Sn-dotierten Proben VE 3 und FE 219 zwischen 10500 und $9000 \text{ \AA}$ ist in Bild 10 gezeigt. Die Meßtemperatur beträgt $20,3^{\circ}\text{K}$. Bei beiden Proben liegt das kurzwellige Maximum bei $(1,349 \pm 0,5) \text{ meV}$. Der Abstand zur Bandkante beträgt $(171 \pm 0,5) \text{ meV}$. Im Gegensatz zu den bisher behandelten Emissionslinien besitzt diese Emission eine sehr komplexe Struktur.

3.2. Flache Zentren

Die Emission von Probe VE 1 bei $1,5^{\circ}\text{K}$ und starker ($I_0 \approx 1 \text{ W/mm}^2$) bzw. schwacher ($I = 0,011 I_0$) Anregungsintensität wird in Bild 11 gezeigt. Auffällig ist die starke Abhängigkeit des Emissionsspektrums von der Anregungsintensität. Die intensivsten Maxima bei hoher Anregungsintensität sind bei niedriger Intensität nur angedeutet und umgekehrt.

Die Temperaturabhängigkeit der Emission von Probe VE 1 bei niedriger Anregungsintensität wird in Bild 12 gegeben. Während bei $1,5^{\circ}\text{K}$ ein Maximum bei $8404,5 \text{ \AA}$ dominiert und mindestens 3 weitere angedeutet sind, treten bei höheren Temperaturen nur noch 2 Emissionslinien auf; diese gleichen auffallend den Banden A' und B' im Falle des Ge-dotierten GaAs. Wie dort, wird auch hier oberhalb von 14°K die höher energetische Bande stark bevorzugt.

Die Emission der stärker Sn-dotierten Probe VE 3 zwischen 8450 und 8350 Å ist in Bild 13 bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Die Anregungsintensität ist relativ niedrig. Auch hier tritt oberhalb von 14°K eine Verlagerung der Emission zu der höher energetischen Bande auf.

Die Emission derselben Probe (VE 3) wird in Bild 14 für 2 Anregungsintensitäten gegeben. Die Temperatur beträgt 1,35°K. Im Gegensatz zu der sehr schwach dotierten Probe VE 1 treten hier auch bei starker Anregung nur 2 Emissionslinien zwischen 8450 und 8350 Å auf. Diese gleichen völlig den Banden A' und B' in GaAs:Ge. Bei schwacher Anregung verschwindet die höherenergetische Bande.

Zwischen 8350 und 8250 Å treten 2 weitere Emissionen auf, deren energetische Lage und sonstige Eigenschaften mit den Banden A und B in GaAs:Si (Probe VE 1) übereinstimmen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß Bande C fehlt.

Die folgende Tabelle enthält Ergebnisse die aus Bild 14 und ergänzenden Messungen gewonnen sind. Es ist die Verschiebung der Emissionsmaxima von Probe VE 3 zu höheren Energien aufgeführt, wenn die Anregungsintensität um einen Faktor 180 erhöht wird.

T a b e l l e III

Verschiebung der Emissionsmaxima bei Änderung der Anregungsintensität

T [°K]	8400 Å	8380 Å	8315 Å	8300 Å
1,5	2,5 Å ± 0,45 meV	-	2,5 Å ± 0,45 meV	-
14	-	± 1 Å ± 0,18 meV	-	± 1 Å ± 0,18 meV
20,3	-	± 1 Å ± 0,18 meV	-	± 1 Å ± 0,18 meV

Das Ergebnis ist ähnlich wie im Fall GaAs:Si und GaAs:Ge. Die jeweils höherenergetischen Banden bei etwa 8380 und 8300 Å verschieben sich nicht nachweisbar, während sich die Banden bei ca 8400 und 8315 Å deutlich verschieben.

Die nächste Tabelle zeigt das Intensitätsverhältnis zwischen den Phononensatelliten und den zugehörigen o-Phononenlinien der Probe VE 3. Weiter ist der energetische Abstand zwischen 2 zusammengehörigen Linien vermerkt.

T a b e l l e IV

Intensitätsverhältnis und Abstand der Satellitenlinien und der zugehörigen o-Phononenlinien

T [°K]	8400 Å	8380 Å	8315 Å	8300 Å
1,5	0,062 36,2 meV	-	0,019 36,4 meV	-
20,3	-	0,060 36,45 meV	-	0,020 36,3 meV

Die Emission der Proben FE zwischen 8400 und 8280 Å und unterhalb von 4,2 °K ist in Bild 15 gezeigt. Es treten 2 Banden auf, die in den niedriger dotierten Proben bei 1,4824 und 1,4903 eV liegen. Die Bande bei 1,4824 eV hat keine Entsprechung in den Sn-dotierten Proben VE. Beide Emissionslinien verschieben sich mit wachsender Dotierung zu höherer Energie.

Bild 16 zeigt die Emission von Probe FE 201 bei 2,1 °K und 20,3 °K und relativ niedriger Anregungsintensität. Auch die FE-Proben zeigen den nun schon geläufigen Effekt, daß bei höheren Temperaturen auf der Hochenergieseite der unterhalb von 4,2 °K vorhandenen Banden neue Emissionslinien auftauchen.

Die Verschiebung der Emissionsmaxima von Probe FE 196 bei Variierung der Anregungsintensität und $2,0^{\circ}\text{K}$ ist in Bild 17 aufgezeichnet. Die bei 20°K auftretenden höher-energetischen Linien verschieben sich nicht erkennbar (auf Bild 17 nicht gezeigt).

3.3. Gebundenes Exziton

Die Emission von Probe VE 2 bei $1,5^{\circ}\text{K}$ zwischen $8240\text{ \AA}$ und der Bandkantenemission wird in Bild 18 gezeigt. Die Meßergebnisse, die an der scharfen Emissionslinie bei $8225\text{ \AA}$ gewonnen wurden bilden den Inhalt dieses Abschnittes. Alle Sn-dotierten Kristalle, die nach dem Flüssig-Epitaxie-Verfahren hergestellt worden waren, zeigten eine ähnliche Emissionslinie. Dagegen zeigten die undotierten oder nur sehr schwach dotierten Kristalle FE 208 und VE 1 (siehe Tabelle I) keine solche Emissionslinie. Ebenso wiesen Sn-dotierte Kristalle, die nach dem Gas-Phasen-Verfahren hergestellt worden waren ^{*)}, keine Emission bei $8225\text{ \AA}$ auf.

In Bild 19 ist die Emissionslinie unter hoher Auflösung und bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Bei der höchsten Temperatur von 14°K wurde ein Untergrund, der von der Kantenemission herrührt subtrahiert. Die Verschiebung zwischen $1,5^{\circ}$ und $4,2^{\circ}\text{K}$ zu niedrigerer Temperatur ist nicht ganz gesichert, weil a) die Reproduzierbarkeit der Wellenlängenanzeige des Spektrometers nur etwa $0,1$ bis $0,2\text{ \AA}$ beträgt und b) die spektrale Lage der Emissionslinie bis zu $0,25\text{ \AA}$ von Probenort zu Probenort schwanken kann. Bei der Messung wurde deshalb versucht, die beleuchtete Stelle auf dem Kristall zwischen $1,5^{\circ}$ und $4,2^{\circ}\text{K}$ nicht zu verändern. Es ist jedoch nicht sicher, ob dies mit der notwendigen Genauigkeit von $0,3\text{ mm}$ erreicht wurde. Die Halbwertbreite hängt außer von der Temperatur (s. Bild) auch von der Dotierung ab. Wir haben gefunden,

^{*)} Von Herrn W. Gramann zur Verfügung gestellt.

daß sich die Halbwertbreite in den Proben FE 219 und 225 ($n \geq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) auf $10 \text{ \AA}$ ($\approx 2 \text{ meV}$) erhöht. Gleichzeitig tritt eine Verschiebung um etwa 1 meV zu niedrigeren Energien auf, d.h. die Linie verbreitert sich fast ausschließlich auf der Seite kleinerer Energie.

Als Ergebnis der Messung der Temperaturabhängigkeit halten wir fest, daß die Halbwertbreite der Emission bei $1,507 \text{ eV}$ bei $1,5^\circ \text{ K}$ und Dotierungen unterhalb von 10^{15} cm^{-3} nur etwa $0,16 \text{ meV}$ beträgt (in einigen Fällen wurden sogar nur $0,14 \text{ meV}$ gemessen). Die Halbwertbreite wächst mit der Temperatur über $0,19 \text{ meV}$ ($4,2^\circ \text{ K}$) auf $0,78 \text{ meV}$ (14° K). Gleichzeitig geht die Intensität zwischen $1,5^\circ$ und 14° K um einen Faktor 5 zurück.

Zwei Phononensatelliten der besprochenen Emissionslinien werden in Bild 20 gezeigt. Andere Satelliten konnten nicht nachgewiesen werden. Die Phononenenergie ergibt sich zu $36,5 \text{ meV}$. Das Intensitätsverhältnis zwischen dem ersten Satelliten und der o-Phononenlinie beträgt

$$\alpha_{LO} = 0,0182.$$

Die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Anregungsintensität ist in Bild 21 bei 15° K gezeigt. Die Meßpunkte sind durch Kreise dargestellt. Oberhalb einer Anregungsintensität von $5 \cdot 10^{-4} I_0$ ($I_0 \approx 3,2 \text{ W/mm}^2$) liegt eine lineare Abhängigkeit vor, unterhalb wird der Exponent in der Funktion $I_{Lum} = a I_{Anr}^n$ größer als 1.

An weiteren Ergebnissen findet man, daß die Halbwertbreite der Emissionslinie von der Anregungsintensität abhängt. Im Bereich der höheren Anregungsintensitäten (wo rauscharme Messungen möglich sind) wurde gefunden, daß sich die Halbwertbreite etwa um 25% erhöht, wenn die Anregungsintensität um einen Faktor 100 gesteigert wird.

Absorption oder Photoleitfähigkeit an der spektralen Stelle der Linie konnte nicht gefunden werden. Aus der

Absorptionsmessung an Probe VE 2 folgt, daß die Änderung des Absorptionskoeffizienten, die durch die Linie hervorgerufen wird, kleiner als $K = 1 \text{ cm}^{-1}$ sein muß ($\frac{I}{I_0} \approx 1,0, \mu = 10 \mu$).

4. Undotiertes GaAs

Die undotierten Proben VE 1 und FE 208, sowie die schwach Sn-dotierten Proben zeigen eine charakteristische scharfe Emissionslinie bei $1,5124_1 \text{ eV}$ (Bild 22). Diese Linie hat folgende interessante Eigenschaften

- a) bei der höchsten verfügbaren Anregungsintensität $I_0 \approx 10 \text{ W/mm}^2$ beherrscht diese Linie das kantennahe Spektrum. Bei niedrigen Anregungsintensitäten $I \lesssim 10^{-2} I_0$ ist sie schwächer als die meisten benachbarten Emissionslinien.
- b) bei $1,5^\circ \text{ K}$ erweist sich die Linie als ein Dublett mit einem Abstand der beiden Komponenten von $0,8\text{\AA} \approx 0,15 \text{ meV}$.
- c) die Linie hat 3 Satelliten, 2 davon weisen ebenfalls Dublettstruktur auf, bei dem dritten konnte infolge sehr geringer Intensität die Dublettstruktur vermutlich nicht aufgelöst werden. Die folgende Tabelle enthält neben der energetischen Lage der Linien, deren Abstand von der intensivsten Linie bei $1,5124_1 \text{ eV}$ sowie das zugehörige Intensitätsverhältnis. Dieses Intensitätsverhältnis ist soweit verfolgbar ($I_0 \approx I \approx 0,1 I_0$) unabhängig von der Anregungsintensität.

T a b e l l e V
Spektrale Lage und Intensitätsverhältnis der Satellitenlinien

Energie [eV]	$1,5124_1$	$1,4939_8$	$1,4900_4$	$1,4758_7$
ΔE [meV]	0	$18,4_3$	$21,7_7$	$36,5_4$
I_n/I	1	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4_5 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$

Um weitere Informationen über die Eigenschaften dieser Linie zu erhalten wurden auch Druckexperimente nach dem in III.2.3. beschriebenen Verfahren ausgeführt.

Die Auswertung ist allerdings aus folgenden 3 Gründen schwierig

- a) Die Oszillatorenstärke der verschiedenen Linien in der Nachbarschaft des Dubletts ist stark druckabhängig, so daß das Spektrum nach Anlegen von Druck völlig verändert ist.
- b) Die Abhängigkeit der Intensität der einzelnen Linien von der Anregungsintensität ist ohne und mit Druck unterschiedlich.
- c) Die Verschiebung der einzelnen Linien scheint um mindestens $\pm 1 \text{ \AA}$ unterschiedlich zu sein.
- d) Auf Grund des angewandten Verfahrens läßt sich der Druck nicht allmählich steigern, sondern es sind nur Messungen ohne Druck und mit sehr großem Druck möglich.

Wir halten als wahrscheinlichste Interpretation unserer Messungen fest, daß sich bei Aufkleben auf Cu alle Linien der kantennahen Emission um $-(8 \pm 1) \text{ \AA}$ verschieben, bei Aufkleben auf Quarz um $+(3 \pm 1) \text{ \AA}$.

Bild 23 zeigt das kantennahe Photolumineszenzspektrum der undotierten Probe FE 208 bei $2,1^{\circ} \text{ K}$ und relativ schwacher Anregung. Zum Vergleich ist das bei $1,7^{\circ} \text{ K}$ gemessene Photoleitfähigkeitsspektrum derselben Probe eingezeichnet. Das besprochene Dublett, das in dieser Probe im PL-Spektrum bei $1,5125 \text{ eV}$ auftritt, hat im Photoleitfähigkeitsspektrum keine Entsprechung. Dagegen entsprechen die 3 zu höheren Energien folgenden Maxima im PC-Spektrum gewissen Maxima im PL-Spektrum. Das PC-Maximum bei der höchsten Energie hat wiederum keine entsprechende Struktur im PL-Spektrum. Die folgende Tabelle faßt die Ergebnisse zusammen:

T a b e l l e VI

Photolumineszenz (PL)- und Photoleitfähigkeitsmaxima (PC)

PL-Max [eV]	1,5125	1,5134 ₅	1,5142	1,5148 ₅	1,5154 ₅	-
PC-Max [eV]	-	1,5134 ₅	ca 1,5142	Schulter?	1,5153	1,5160 ₅

V. DISKUSSION UND DEUTUNG

In diesem Kapitel werden die im vorangegangenen Kapitel IV vorgelegten Meßergebnisse diskutiert und gedeutet. Die von uns vorgeschlagenen Modelle zur Erklärung der verschiedenen Emissionslinien gestatten fast alle Ergebnisse teils qualitativ, teils quantitativ zu verstehen.

Der erste Abschnitt befaßt sich mit GaAs:Si. Eine bisher umstrittene Emissionslinie wird als Übergang von einem angeregten (Si-) Donatorzustand zum Grundzustand eines Si-Akzeptors gedeutet.

Die Deutung der Messungen an GaAs:Ge bringt der zweite Abschnitt. Die Theorie zu dem von uns vorgeschlagenen Rekombinationsmodell beschreibt die Meßergebnisse größtenteils quantitativ richtig. Wir erhalten die Ionisierungsenergie des Ge-Akzeptors zu (42 ± 1) meV und schätzen die Energie des Ge-Donators zu 7 meV ab.

Der nächste Abschnitt 3 befaßt sich mit GaAs:Sn. Eingangs (3.1.) wird die Emission des tiefen Zentrums als Rekombinationsstrahlung eines Elektrons mit einem an einen Sn-Akzeptor gebundenen Loch interpretiert. Die Bindungsenergie des Sn-Akzeptors ergibt sich zu (171 ± 1) meV. Die komplexe Phononenstruktur wird mit theoretischen Vorstellungen verglichen. Weiter (3.2.) zeigen wir, daß die Emission der flachen Zentren nicht auf Sn zurückgeführt werden kann. Wir vermuten, daß die Proben VE mit Ge und die Proben FE mit Cd verunreinigt sind. Zuletzt (3.3.) wird die Exzitonlinie diskutiert. Das zugehörige Exziton ist an den zuvor identifizierten Sn-Akzeptor gebunden. Die Bindungsenergie wird mit einer Theorie von Munschy verglichen, außerdem wird die Emissionsintensität als Funktion der Anregungsintensität berechnet. Die Einzelheiten dieser Rechnung sind in einem Anhang enthalten.

Die zusammenfassende Diskussion in Abschnitt 4 befaßt sich mit der Tiefe der verschiedenen 4wertigen Akzeptoren, sowie mit der Stärke der Phononenankoppelung.

Die Interpretation der wichtigsten Meßergebnisse an un-dotiertem GaAs ist in Abschnitt 5 enthalten. Wir diskutieren 2 Modelle, die die von uns gefundene scharfe Exzitonenlinie mit ihren 3 Satelliten zu erklären gestatten. Das erste Modell beruht auf einer Betrachtung von Morgan über die Phononenkoppelung an indirekte Übergänge. Das zweite Modell erklärt die Emissionslinien durch partielle Auger Rekombination. Wir geben die Gründe an, die zur Entscheidung zu gunsten des zweiten Modells führen. Die zwei niedrigsten angeregten Zustände des Akzeptors, der das Exziton bindet, werden bestimmt.

1. Si - d o t i e r t e s G a A s

Das Photolumineszenzspektrum von schwach Si-dotiertem GaAs zeigt zwischen 8355 und 8280 Å unter geeigneten Bedingungen 3 Emissionslinien (Bild 2). Über einige Eigenschaften dieser Linien haben Bogardas und Bebb ⁹⁾ zuerst berichtet. Sie deuten die niederenergetische Bande C als Donator-Si-Akzeptor Übergang und die hochenergetische Bande A als Band-Si-Akzeptor Übergang. Die mittlere Emissionslinie B wird versuchsweise dem Zerfall eines an einen ionisierten Si-Akzeptor gebundenen Exzitons zugeschrieben. Diese Deutung wurde von Bebb gesprächsweise stark verteidigt ²⁴⁾.

Wir stimmen zwar mit der Deutung der hochenergetischen Bande A und niederenergetischen Bande C überein, schlagen jedoch für die mittlere Emissionslinie B eine andere Deutung vor. Die Halbwertbreiten der 3 Linien weichen nicht wesentlich voneinander ab (Bild 2). Dies spricht gegen die Exzitonendeutung, da man für ein gebundenes Exziton eine scharfe Linie erwartet (s. V.3.3.). Bebb versucht die große Halbwertbreite durch innere Spannungen

zu erklären +). Gegen diese Deutung spricht jedoch, daß wir in denselben Proben, in denen wir die diskutierte Linie beobachten (VE 1 und 2), auch sehr scharfe Exzitonenlinien sehen (s. V.3.3. und 5.)

Ein weiteres Gegenargument ist in der Beobachtung zu sehen, daß sich die beiden Linien B und C um näherungsweise gleiche Beträge zu größerer Energie verschieben, wenn die Temperatur von $1,5^{\circ}$ auf $4,2^{\circ}\text{K}$ erhöht wird (IV.1). Während dies für Linie C als typischer Paar-Effekt zu verstehen ist, wäre ein solcher Effekt für eine Exzitonenlinie nicht zu erwarten.

Wir möchten die mittlere Emissionslinie B wie die Linie C als Donator-Akzeptor Übergang gedeutet wissen. Dafür spricht die in Bild 2 gezeigte Verschiebung der Bande B zu höherer Energie, wenn die Anregungsintensität gesteigert wird (25,26). Weiter spricht dafür die Verschiebung der Emission zu höheren Energien bei Erhöhung der Temperatur (Bild 2) (27). Diese Verschiebung ist etwa 5mal größer als man z.B. für einen Band-Akzeptor Übergang erwarten würde. Außerdem beobachten wir eine Verschiebung zu höheren Energien bei Steigerung der Dotierung (28). Alle 3 Effekte sind typisch für Donator-Akzeptorübergänge.

Speziell nehmen wir an, daß Bande B einem Übergang von einem angeregten Donatorzustand zum Si-Akzeptor (29) zuzuordnen ist, während C einem Donator Grundzustand-Akzeptor Übergang entspricht. Ein qualitatives Argument für diese Deutung stellt die Intensitätsverschiebung zwischen den Banden B und C zu Gunsten von B bei Erhöhung der Temperatur dar (s. Tabelle II). Eine quantitative Auswertung mittels der Boltzmannstatistik war allerdings nicht möglich, da im entscheidenden Temperaturbereich zwischen 5° und 15°K keine Meßmöglichkeit gegeben war.

Die Phononensatelliten lassen sich durch die Emission von LO (Γ) Phononen verstehen. Auf die Kopplungskoeffizienten wird in V.4. eingegangen.

+) Private Mitteilung

4. Ge-dotiertes GaAs 50)

Der Vergleich des Lumineszenzspektrums einer undotierten Probe (TE 143) mit dem in Bild 5 aufgezeichneten, zeigt, daß Ge-dotierung eine Emissionslinie B' bei 1,475₅ eV (1,8°K) hervorruft. Wir deuten diese Linie als Donator-Akzeptor Übergang. Die bei 20,3°K dominierende Linie A' (Bild 6) ordnen wir einem Bandakzeptor Übergang zu. Dieses Modell erlaubt es, alle beobachteten Ergebnisse mindestens qualitativ einige sogar quantitativ zu erklären.

a) Linienform von A'

Die Linienform, die einem Übergang eines Leitungsbandelektrons zu einem wasserstoffähnlichen Akzeptor zukommt, läßt sich nach Eagles³¹⁾ berechnen. Sofern die Elektronen mit dem Gitter im thermischen Gleichgewicht stehen und das Quasi-Fermi-Niveau einiger kT unterhalb der Leitungsbandkante liegt, ergibt sich

$$g(y) = A \sqrt{\frac{mc}{m_v} \frac{kT}{E_I}} \frac{\sqrt{y}}{\left(1 + \frac{mc}{m_v} \frac{kT}{E_I} y\right)^4} e^{-y} \quad (1)$$

wobei $y = (E_v - E_g + E_I)/kT$ und E_g , E_I die Energien des Bandabstandes und der Akzeptorionisation bedeuten. Die übrigen Symbole haben ihre übliche Bedeutung. Für einen Leitungsband-Akzeptor Übergang läßt sich dies vereinfachen zu

$$g(y) = \bar{A} \sqrt{y} e^{-y} \quad (2)$$

(Beachte: diese Vereinfachung ist im Falle eines Donator-Valenzband Überganges nicht zulässig, da dann statt $\frac{mc}{m_v}$ die reziproke Größe $\frac{m_v}{mc} \gg 1$ vor y im Nenner steht).

Die nach (2) berechnete Linienform (Kreise in Bild 6) ergibt bei 2 herausgegriffenen Temperaturen gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Diese Übereinstimmung wird jedoch nur erhalten, wenn die Anregungsintensität hin-

reichend niedrig ist. In Bild 6 beträgt sie $1/90 I_0$ ($I_0 \approx 1 \text{ W/mm}^2$). Die Diskrepanz bei stärkeren Anregungsintensitäten läßt sich durch Erhöhung der in Formel (2) eingehenden Temperaturen über die Badtemperatur beseitigen. Wahrscheinlich handelt es sich jedoch nicht um eine Erhöhung der Gittertemperatur, sondern nur um einen Anstieg der Temperatur des Elektronensystems; denn eine Abschätzung der Temperaturerhöhung auf Grund der Laserleistung mit der Intensität $I_0 = 1 \text{ W/mm}^2$ liefert eine Erhöhung um weniger als $10^{-2} \text{ }^\circ\text{K}$.

b) Energetische Lage von A'

Die energetische Position von A' ist unabhängig von der Anregungsintensität (Bild 8), wie man es nach unserem Modell erwartet. Außerdem verschiebt sich die Linie mit der Temperatur in der nach Eagles vorausgesagten Richtung. Aus Formel (2) folgt die Energie des Emissionsmaximums zu

$$h \nu_{\text{max}} = E_g - E_I + 1/2 kT \quad (3)$$

Dies liefert eine Verschiebung um $1/2 kT$; experimentell finden wir allerdings eine solche um $2kT$. Jedoch ist die Lage des Maximums bei 14°K wahrscheinlich durch die noch schwach vorhandene Linie B beeinflusst, so daß eine größere Temperaturabhängigkeit als physikalisch vorhanden vorgetäuscht wird.

Unser Modell gestattet nun die Energie des durch Ge eingeführten Akzeptors zu bestimmen. Der Mittelwert aus allen Proben für das Maximum Linie A ist

$$E_g - E_I = (1,4785 \pm 0,001) \text{ eV bei } T \leq 20,3^\circ\text{K}.$$

Die Fehlerschranke ist nicht durch die experimentelle Genauigkeit, sondern durch die Schwankungen zwischen den einzelnen Proben gegeben. Mit $E_g = 1,5202 \text{ eV}$ ³²⁾ erhalten wir

$$E_I = (42 \pm 1) \text{ meV} \quad (4)$$

c) Linienform von B

Die Linienform eines Donator-Akzeptor Übergangs wurde für große Abstände r von Morgan²⁸⁾ u.a. berechnet. Für den Fall der Sättigung durch starke Anregungsintensität erhält man

$$I_{st} \sim r^4 \exp(-2r/a) \exp(-4\pi N_D r^3/3) \quad (5)$$

wobei a den Bohr'schen Radius und N_D die Konzentration der Donatoren bedeutet. Der Faktor r^4 zählt die Donatoren ab, die den als Aufpunkt betrachteten Akzeptor umgeben und ist proportional zu $4\pi r^2 dr/dE$. Der erste Exponentialfaktor gibt den Überlapp der Wellenfunktion zwischen Loch und Elektron. Der zweite Exponentialfaktor bedeutet die Wahrscheinlichkeit, daß der betrachtete Akzeptor keinen Donator mit kleinerem Abstand r besitzt. Der Abstand r läßt sich mittels der bekannten Beziehung

$$hw = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{Kr} \quad (6)$$

durch die Energie ε ausdrücken

$$r = \frac{e^2}{(hw - E_g + E_A + E_D) K} = \frac{e^2}{K \varepsilon}$$

Damit ergibt sich

$$I_{st} \sim \frac{1}{\varepsilon^4} \exp\left(-\frac{2e^2}{Ka\varepsilon}\right) \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N_D \frac{e^6}{K^3 \varepsilon^3}\right) \quad (7)$$

Für den Grenzfall sehr schwacher Anregungsintensität fällt der erste Exponentialfaktor weg

$$I_{schw} \sim \frac{1}{\varepsilon^4} \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N_D \frac{e^6}{K^3 \varepsilon^3}\right) \quad (8)$$

Wir vergleichen beide Funktionen mit der Emission von Probe TE 139 b ($n=1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), daher setzen wir $N_D = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; außerdem $a = 95 \text{ \AA}$ (nach effektiver Masse Theorie) und $E_D = 7 \text{ meV}$ (Dingle³³⁾ u.a. erhalten aus Infrarotabsorptionsmessungen $E_D = 6,08 \text{ meV}$ für den Ge-Donator, jedoch beschreibt unser Wert die experimentellen

Daten etwas besser). Das Ergebnis des Vergleiches ist in Bild 24 dargestellt. Die theoretischen Kurven nach den Formeln (7) und (8) sind oben, bzw. unten strich-punktiert eingezeichnet. Die experimentellen Kurven sind für starke und schwache Anregung ausgezogen.

Bei niedriger Anregungsintensität ergibt sich näherungsweise Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Insbesondere wird die Halbwertbreite der Emission richtig wiedergegeben, allerdings ist die Assymmetrie der theoretischen Kurve größer als diejenige der experimentellen.

Bei starker Anregungsintensität stimmen Theorie und Experiment nicht überein. Wir schließen daraus, daß auch bei unserer höchsten Anregungsintensität noch keine Sättigung vorliegt. Jedoch ist die beginnende Sättigung durch die Verbreiterung der Emission und die Verschiebung zu höherer Energie bereits angedeutet.

d) Energetische Lage von B

Im Gegensatz zu Linie A verschiebt sich Linie B mit geänderter Anregungsintensität (Bild 8); genau wie man es für einen Donator-Akzeptor Übergang erwartet ^{25,26}).

Außerdem verschiebt sich das Emissionsmaximum zu höherer Energie, wenn die Temperatur erhöht wird. Auch diese Beobachtung erwartet man für einen Paar-Übergang ²⁷).

Als drittes Ergebnis wurde gefunden, daß höhere Dotierung das Maximum zu höheren Energien verschiebt. Diese Verschiebung ist allerdings viel kleiner ($0,3 \text{ \AA} \approx 0,07 \text{ meV}$ je Faktor 10 Änderung der Elektronenkonzentration) als man nach Formel (7) oder (8) erwarten würde. Die Erklärung ist in folgendem zu sehen: bei schwacher Anregung und relativ hoher Dotierung befindet man sich im Grenzfall schwacher Anregung (Formel (8)). Wird nun die Dotierung unter Konstanthaltung der Anregungsintensität herabgesetzt, so nähert man sich trotz konstanter Anregungsintensität asymptotisch dem Grenzfall der Sättigung (Formel (7)), da die Sättigung bei niedrigen Dotierungen immer früher einsetzt. Bei sehr niedrigen Dotierungen ist im

Grenzfall der Sättigung das Maximum aber praktisch unabhängig von der Dotierung²⁸⁾.

e) Relationen zwischen A und B

Unser Modell liefert weitere Aussagen über das Verhältnis zwischen den Banden A und B. Temperaturerhöhung sollte Bande A bevorzugen, da die Donatoren ionisiert werden. Dieser Effekt wird experimentell auch gefunden, wie Bild 6 zeigt. Ein quantitativer Vergleich wurde jedoch wegen des großen Überlapps der Banden A und B nicht versucht.

Der Energieabstand der beiden Maxima beträgt 3,7 meV. Setzt man für E_D 7 meV in Formel (6) ein, so ergibt sich für die Coulomb-Energie 3,3 meV, und hieraus für den "mittleren Rekombinationsabstand"

$$\bar{r} = 350 \text{ \AA}$$

Identifiziert man diesen Wert mit dem mittleren Zentrenabstand, so ergibt sich

$$N_D \approx 2,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}.$$

Dies stimmt ausgezeichnet mit der Ladungsträgerkonzentration $n = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ überein, vor allem, wenn man bedenkt, daß $\bar{r}$ mit Sicherheit etwas kleiner als der mittlere Zentrenabstand ist, da die Übergangswahrscheinlichkeit kleine Donator-Akzeptorabstände bevorzugt. Somit muß unsere Abschätzung einen etwas zu großen Wert für N_D liefern.

Die Satelliten von Linie B lassen sich durch die Emission von LO-Phononen verstehen. Auf die Kopplungskoeffizienten wird in V.4. kurz eingegangen.

3. Sn-dotiertes GaAs

3.1. Tiefes Zentrum

Kressel¹⁹⁾ hat über das Photolumineszenzspektrum von epitaktischem Sn-dotiertem GaAs berichtet. Er findet ein breites strukturloses Emissionsmaximum bei 1,27 eV und 77°K.

Bei 27°K tritt eine schwache Struktur hervor, die bei 4,2°K noch etwas deutlicher wird. Er deutet diese Emission als durch einen Sn-Akzeptor von (200 ± 20) meV Tiefe verursacht. Die Struktur wird durch Phononemission erklärt, deren Energie schwankt allerdings zwischen 32 und 36 meV. Die Sn-Konzentration betrug

$$N_{\text{Sn}} = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}.$$

Unsere Messungen bei 20,3°K bestätigen und präzisieren die Ergebnisse Kressels (Bild 10). Die viel reichere Struktur in unseren Spektren (obwohl die Meßtemperatur höher war) spricht offenbar für eine wesentlich bessere Qualität der uns zur Verfügung stehenden Proben.

Wir schreiben die Lumineszenz wie Kressel einem tiefen Akzeptor zu, da Halleffektmessungen keine Hinweise auf einen so tiefen Donator brachten. Dieser Akzeptor wird mit Sicherheit durch Sn verursacht, da Proben aus verschiedenen Laboratorien übereinstimmend ein Emissionsmaximum bei $(1,349 \pm 0,001)$ eV zeigten. Dieses Maximum deuten wir als O-Phononen-Linie. Die Aktivierungsenergie des Akzeptors ergibt sich daher mit $E_g = 1,520 \text{ eV}$ ³²⁾ zu

$$E_A = (171 \pm 1) \text{ meV}.$$

Wir konnten keine Beweise für einen ähnlich flachen Sn-Akzeptor wie im Falle Si und Ge finden (s.V.3.2.). Daher dürfte die Vermutung Kressel's zutreffen, daß es sich bei dem Akzeptor um ein Sn-Atom auf As-Platz handelt.

Die Struktur auf der Niederenergieseite der 1,349 eV Linie ist durch die Emission von TA- und LO-Phononen bedingt. Die aus Neutronenstreuungsexperimenten ³⁴⁾ bekannte Energie dieser Phononen ist in Bild 10 eingezeichnet.

In Bild 25 wird das Emissionsspektrum von Probe FE 219 mit einer theoretischen Kurve⁺ verglichen, die unter Anlehnung an eine Arbeit von Hopfield ³⁵⁾ berechnet wurde.

⁺) Ich danke Herrn Dipl. Physiker M. Plätte für die Hilfe bei der Berechnung dieser Kurve.

Nach dieser Theorie ergibt sich eine Poissonverteilung für die an den O-Phononenübergang ankoppelnden Phononen:

$$W_n = \exp(-\bar{N}) \frac{\bar{N}^n}{n!} \quad (9)$$

Hierbei bedeutet W_n die Wahrscheinlichkeit eines Emissionsprozesses an dem n Phononen beteiligt sind. $\bar{N}$ ist die mittlere Zahl von Phononen, die bei dem betrachteten elektronischen Übergang e emittiert wird. Diese Zahl ist umgekehrt proportional dem Radius des gebundenen Loches, bei Gültigkeit des Wasserstoffmodells also proportional der Zentren tiefe. Die Zentren tiefe sollte den Voraussetzungen der Theorie entsprechend größer als E_{LO} sein, aber hinreichend klein, so daß der Bohr'sche Radius des gebundenen Loches groß gegen die Gitterkonstante bleibt. Diese Voraussetzung ist für unser Zentrum erfüllt. Das Anpassungsverfahren wurde an anderer Stelle beschrieben ³⁶⁾.

Wie man auf Bild 23 erkennt, ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Anpassung ergab die Phononenkopplungskoeffizienten

$$\bar{N}_{TA} = 0,8 \quad \text{und} \quad \bar{N}_{LO} = 1,4.$$

Der Koeffizient $\bar{N}_{TA}$ hat den Wert, den man auf Grund eines Vergleiches mit den anderen tiefen Akzeptoren Mn³⁷⁾, Cu³⁸⁾, Ag³⁶⁾ und Au³⁹⁾ erwartet. Jedoch ist der Wert von $\bar{N}_{LO}$ viel größer; aus einem Vergleich mit den genannten Akzeptoren würde man etwa einen Wert $0,5 \pm 0,1$ erwarten. Ein Grund für dieses Verhalten des Sn-Akzeptors ist nicht bekannt.

Abschließend sei noch auf das unterschiedliche Emissionsspektrum von Probe VE 3 und FE 219 bei kleinen Energien hingewiesen. Wir erklären das Ansteigen der Emission von VE 3 zu kleinen Energien durch die Überlagerung zweier Emissionsmechanismen. Der erste Mechanismus ist die besprochene Sn-Akzeptor Lumineszenz (s. Probe FE 219), der zweite die bekannte "selbstaktivierte" Sn-Lumineszenz^{40,41} mit Maximum bei 1,17 eV.

4.2. Flache Zentren

Der folgende Abschnitt über die flachen Zentren in Sn-dotiertem GaAs ist relativ ausführlich gehalten. Der Grund ist in der Vermutung zu sehen, daß Sn ähnlich wie Si und Ge in GaAs einen flachen Akzeptor bewirken könnte. Diese Vermutung konnte nicht bestätigt werden. Wir führen vielmehr die Emission im Spektralbereich der flachen Zentren auf ungewollte Verunreinigungen zurück.

Die am schwächsten dotierte Probe VE 1 zeigt für verschieden starke Anregungsintensitäten ($\Delta I \approx 10^2$, Bild 11) völlig verschiedene Spektren. Es ist anzunehmen, daß die bei niedrigen Intensitäten für die Emission verantwortlichen Zentren nur in sehr geringer Zahl vorhanden sind, so daß die zugehörige Emission bei höheren Anregungsintensitäten rasch in Sättigung übergeht und andere Emissionen eine ähnliche Emissionsintensität erreichen.

Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums bei niedriger Anregungsintensität (Bild 12) zeigt, daß dieser Typ des Spektrums stark dem Ge-Spektrum mit den Emissionslinien A' und B' gleicht. Die Abhängigkeit von der Anregungsintensität konnte an der schwach dotierten Probe VE 1 aus den oben angeführten Gründen nicht studiert werden. Wir betrachten deshalb diese Effekte an der stärker Sn-dotierten Probe VE 3.

Bild 13 zeigt zunächst, daß das Spektrum von VE 3 gleiche Temperaturabhängigkeit wie dasjenige von VE 1 zeigt, beide Spektren also wohl die gleiche Ursache haben. Die Abhängigkeit von der Anregungsintensität (Bild 14 und Tabelle III) bestätigt unsere Vermutung, daß die beiden Emissionslinien in allen gemessenen Eigenschaften mit denjenigen in GaAs:Ge übereinstimmen. Die Ursache der Emission dürfte also auch hier in einer Donator-Akzeptor, bzw. Band-Akzeptor Rekombination zu sehen sein.

Aus den bisher in 3.2. besprochenen Ergebnisse könnte man folgern, daß durch Sn-Dotierung ein Akzeptor mit der gleichen Energie wie der Ge-Akzeptor bewirkt wird. Um diese Vermutung zu prüfen vergleichen wir mit der Emission der FE-Proben, die ebenfalls Sn-dotiert sind, aber aus einem anderen Laboratorium stammen. Die entsprechenden Spektren sind auf den Bildern 15, 16 und 17 zu sehen. Wir erkennen, daß es in diesen Proben kein Analogon zu der Ge-Emission gibt. Vielmehr treten bei Wellenlängen oberhalb von $8330 \text{ \AA}$ 2 Emissionslinien bei den Energien $1,4866 \text{ eV}$ und $1,4824 \text{ eV}$ auf (Bild 16). Die Vorherrschaft der höherenergetischen Linie bei höherer Temperatur (Bild 16) läßt sich wieder durch einen Band-Paar Mechanismus erklären. Dies wird durch die Abhängigkeit der Emission von der Anregungsintensität (Bild 17) bestätigt. Die in Bild 15 gezeigte Verschiebung der niederenergetischen Linie zu höherer Energie mit wachsender Dotierung läßt sich ebenfalls durch Donator-Akzeptor Rekombination verstehen.

Zusammenfassend muß gesagt werden, daß Sn-Dotierung im Bereich $8330 \text{ \AA}$ bis $8400 \text{ \AA}$ kein "laborunabhängiges" Ergebnis liefert. In den VL-Proben wird ein Akzeptor mit der Energie

$$(42 \pm 1) \text{ meV}$$

bevorzugt, während in den FE-Proben ein Akzeptor der Energie

$$(34,4 \pm 1) \text{ meV}$$

auftritt. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß keiner dieser Akzeptoren unmittelbar mit Sn zusammenhängt. Die Energie des erst genannten Akzeptors stimmt mit derjenigen von Ge überein, während die Energie des zweiten Akzeptors derjenigen von Cd^{10} gleichkommt ($E_{\text{Cd}} = 34,5 \text{ meV}$). Wir schließen daher, daß die Proben VL Ge und die Proben FE Cd als Verunreinigung enthalten. Sn-Dotierung ergibt in GaAs keinen flachen Akzeptor.

3.3. Gebundenes Exziton

Die geringe Halbwertsbreite der Emissionslinie bei 8225 Å spricht für ein gebundenes Exziton als Ursache der Emission. Um diese Vermutung zu prüfen, haben wir die Linienform mit der Theorie von Eagles³¹⁾ für einen Donator-Valenzband-Übergang verglichen. Die Theorie liefert jedoch eine um mehr als einen Faktor 3 zu große Halbwertsbreite. Ebenso vermag die Quantendefekt Methode³²⁾, die eine Abweichung der Donatortiefe von der effektiven Masse Theorie zuläßt, die geringe Halbwertsbreite nicht zu erklären. Die Annahme eines gebundenen Exzitons ist somit gerechtfertigt. Das bindende Zentrum wird mit Sicherheit durch Sn-Dotierung verursacht, da alle andere Sn-dotierten Kristalle die Linie aufweisen, während die beiden undotierten Kristalle VE 1 und FE 208 keine entsprechende Emission zeigen.

Zeeman-Effekt Messungen an dieser Linie wurden von Herrn Bimberg unternommen. Es zeigte sich, daß die Linie im Magnetfeld in 6 Komponenten aufspaltet. Diese Beobachtung läßt sich verstehen als die Aufspaltung eines $J = \frac{1}{2} \rightarrow J = 3/2$ oder $J = 3/2 \rightarrow J = 1/2$ Überganges. Der zweite Fall entspricht der Bindung des Exzitons an einen neutralen Donator, der nächste der Bindung an einen neutralen Akzeptor, sofern der $J = 1/2$ - Zustand der niedrigste von den 3 Komponenten ($J = 1/2, 3/2, 3/2$) des angeregten Zustandes ist. Diese Annahme ist ungewöhnlich, da man bei Übertragung von Ergebnissen der Atomphysik⁴⁴⁾ erwarten würde, daß $J = 3/2$ oder $J = 5/2$ die niedrigste Energie besitzt. Jedoch haben Dean u.a.⁴⁵⁾ kürzlich gefunden, daß in GaP bei Bindung eines Exzitons an einen neutralen Akzeptor der angeregte Zustand mit $J = 1/2$ am tiefsten liegt.

Falls das Exziton an einen neutralen Donator gebunden wäre, müßte dieser nach Munschy⁴⁶⁾ eine Energie von ca 40 meV haben. Ein solcher Donator sollte sich durch Hall-Effekt Messungen nachweisen lassen. Messungen⁴⁷⁾ an

⁴⁷⁾ Ich danke Herrn Hiesinger für diese Messungen.

2 Proben haben jedoch keinerlei Hinweis auf einen Donator dieser Energie gebracht. Außerdem wäre es ziemlich überraschend, wenn Sn außer dem bekannten flachen Donator noch einen relativ tiefen bilden würde. Aus den genannten Gründen halten wir die Bindung an einen neutralen Donator für unwahrscheinlich.

Die Bindung an einen neutralen Akzeptor würde bedeuten, daß das bindende Zentrum in unseren n-leitenden Proben im thermischen Gleichgewicht nicht existent ist. D.h. das Fehlen der Absorption (s.IV.3.3.) bei Messung mit einer relativ schwachen vermischten Lichtquelle ist zu verstehen. Außerdem wird der Knick in der Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Anregungsintensität (Bild 21) verständlich. Das bindende Zentrum muß nämlich zunächst durch optische Anregung geschaffen werden, dann erst kann ein Exziton gebunden werden und anschließend rekombinieren. In diesem Bereich hat man quadratische Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Anregungsintensität. Bei höherer Anregung kann die Zahl der neutralen Akzeptoren in Sättigung übergehen und man erhält einen linearen Zusammenhang. Die quantitative Behandlung dieses Modells wird im Anhang gegeben.

Das Ergebnis unserer r_2 Rechnung lautet:

$$r_{\text{bex}} = \frac{g}{1 + (1+g)^{1/2} + cg} \quad (10)$$

Hierbei bedeutet r_{bex} die Intensität der Rekombinationsstrahlung des gebundenen Exzitons, g die Generationsrate und c_0 und c sind Konstanten.

Die ausgezogene Kurve in Bild 21 ist nach Gleichung (10) berechnet worden. Die gute Übereinstimmung mit dem Experiment stellt eine wesentliche Stütze für unsere These der Bindung an einen neutralen Akzeptor dar.

Als bindendes Zentrum kommt vor allem der von uns gefundene Akzeptor mit einer Ionisierungsenergie von 171 meV in Frage. Munschy ⁴⁶⁾ gibt die Bindungsenergie eines Exzitons an einen neutralen Donator als Funktion des m_h/m_e -Verhältnisses in der effektiven Masse Näherung an. Der Fall des

neutralen Akzeptors ergibt sich hieraus durch Ladungsumkehr und Vertauschung von Elektronen- und Lochmasse. Dies scheint in der Literatur nicht immer berücksichtigt worden zu sein. Hopfield⁴⁷⁾ weist darauf hin, daß eine Abweichung der Energie des bindenden Zentrums von der effektiven Masse Theorie (central cell correction) durch eine Korrektur am m_n/m_e -Verhältnis berücksichtigt werden kann. Um einen Anhaltspunkt für Größe und Richtung dieser Korrektur zu erhalten, setzen wir unsere Akzeptorenenergie von 171 meV in die Formel des Wasserstoffmodells ein:

$$E = W_H \frac{m_n}{\epsilon^2} \quad (11)$$

Hierbei bedeuten $W_H=13,6$ eV die Ionisierungsenergie des freien Wasserstoffatoms und $\epsilon = 12,53$ ⁴⁸⁾ die Dielektrizitätskonstante von GaAs für niedrige Frequenzen. Wir erhalten $m_n = 1,97$ Elektronenmassen und hieraus mit Munschy's Kurve die Bindungsenergie des Exzitons zu

$$5,65 \text{ meV.}$$

Dieser Wert muß mit der experimentell beobachteten Energie von ca.

$$(8,3 \pm 0,15) \text{ meV} +)$$

verglichen werden. In Hinsicht auf die gemachte Näherung ist die Abweichung des theoretischen Wertes von -30% nicht allzu gravierend. Außerdem muß daran gedacht werden, daß die komplexe Valenzbandstruktur der III - V Halbleiter die Munschy'sche Berechnung möglicherweise beeinträchtigt.

Es bleibt nun noch zu erklären, weshalb wir ohne Magnetfeld nur eine einzige Linie beobachten und nicht, wie aus theoretischen Gründen erwartet, ein Triplett oder wenigstens ein Dublett (s. V.5., Modell 2). Die Ursache erblicken wir in einem Thermalisierungseffekt in den energetisch niedrigsten Zustand. Bei Aufwärmen der Probe auf ca. 8°K finden wir nämlich eine schwache Linie

+) Hierbei wurde die Energie des freien Exzitons $E_{ex}=4,9\text{meV}$ (s.V.5.,Schluß), sowie das Ergebnis von IV.3.3. benutzt.

bei $1,508_2$ eV. Diese Linie konnte leider nicht genauer untersucht werden, da bei weiterem Aufwärmen des Kristalls die Lumineszenz insgesamt verschwindet. Wir nehmen an, daß in diesem Temperaturbereich ein strahlender oder strahlungsloser Rekombinationskanal mit einer Aktivierungsenergie von ca. 0,6 meV geöffnet wird. Diese Energie wurde aus dem Verlöschen der Lumineszenz bei Temperaturerhöhung abgeschätzt und ist kleiner als der Energieabstand zu der vermuteten höheren Multiplettkomponente (1,2 meV). Aus diesem Grund bleibt die Lumineszenzintensität der nächst höheren Multiplettkomponente bei allen Temperaturen sehr schwach.

Bogardus und Bebb ⁹⁾ beobachten eine ähnlich niedrige Aktivierungsenergie mit der eine Exzitonlinie gelöscht wird. Sie schlagen einen Auger-Prozess mit einer Aktivierungsenergie von 1 meV vor, es ist jedoch unklar, weshalb ein Auger-Prozess eine solche Aktivierungsenergie haben sollte.

Wir glauben, daß wir das an den neutralen Sn-Akzeptor der Ionisierungsenergie 171 meV gebundene Exziton beobachtet haben. Die große Energie des bindenden Akzeptors erklärt, weshalb keine "partielle Auger-Rekombination" beobachtet wird, wie im Falle des an einen flachen Akzeptor gebundenen Exzitons in nicht absichtlich dotiertem GaAs (s. V.5.). Ein flacher Akzeptor, der näherungsweise durch die effektive Masse Theorie ⁴⁹⁾ beschrieben wird, besitzt unendlich viele angeregte Zustände, dagegen liefert das ϕ -Potential Modell ⁵⁰⁾ für sehr tiefe Akzeptoren keine angeregten Zustände. Zwischen beiden Grenzfällen verlagert sich die Oszillatorenstärke der angeregten Zustände allmählich ins Kontinuum, und gleichzeitig geht die Zahl der angeregten Zustände von ∞ auf 0 zurück. Experimentell findet man ³⁹⁾ für Cu (154 meV) nur noch 2 angeregte Zustände, deren Absorptionskoeffizient schon sehr klein ist. Es leuchtet daher ein, daß im Falle des noch tieferen Sn-Akzeptors keine Übergänge zu (eventuell noch vorhandenen) angeregten Zuständen beobachtet werden können.

4. Zusammenfassende Betrachtung

Vergleicht man rückblickend die Ionisierungsenergien der verschiedenen 4-wertigen Akzeptoren Si, Ge und Sn miteinander, so erkennt man, daß die Energie mit wachsender Periodennummer systematisch zunimmt. Das Gleiche gilt für andere homologe Akzeptoren in GaAs. Beispiele sind die 1-wertigen Atome Cu, Ag und Au oder die 2-wertigen Atome Zn und Cd. Zu Mn ist kein homologer Akzeptor bekannt (Tc ist radioaktiv). Die folgende Tabelle VII enthält die Ionisierungsenergien von Akzeptoren in GaAs, soweit sie zuverlässig bekannt sind. Zuverlässig heißt, daß die Ergebnisse an sehr reinen, niedrig dotierten ($N_A \leq 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, flache Akzeptoren) Proben gewonnen wurden, oder daß bei der Auswertung der Messungen besondere Sorgfalt (tiefe Akzeptoren) verwendet wurde ³⁶⁾.

T a b e l l e VII

Akzeptorenergien in GaAs [meV]

^{14}Si 29,7 ⁹⁾	^{29}Cu 154 ³⁸⁾	^{30}Zn 30,8 ⁵¹⁾	^{25}Mn 111,5 ³⁷⁾
^{32}Ge 42	^{47}Ag 238 ³⁶⁾	^{48}Cd 34,5 ¹⁰⁾	
^{50}Sn 171	^{79}Au 396 ³⁹⁾		

An weiteren Trends erkennt man, daß von den Einfachakzeptoren diejenigen auf Ga-Platz (Zn, Cd) eine kleinere Ionisierungsenergie haben als diejenigen auf As-Platz (Si, Ge, Sn), wenn innerhalb einer Periode verglichen wird. Unter den Akzeptoren auf Ga-Platz haben wiederum die Doppelakzeptoren Cu, Ag, Au eine viel größere Ionisierungsenergie als die Einfachakzeptoren Zn und Cd.

Teilweise entsprechende Beobachtungen wurden an den Akzeptoren Mg, Zn, Cd und C, Si, Ge in GaP gemacht ⁵²⁾.

Eine mögliche Erklärung für die in Tabelle VII zusammengestellten Fakten bietet die sogenannte "dielektrische Theorie" von Phillips⁵³⁾. Diese Theorie stellt insofern eine Erweiterung der effektiven Masse Theorie dar, als sie in Kernnähe anisotrope Korrektionsglieder des Störstellenpotentials berücksichtigt. Ein Verfahren zur Berechnung dieser Korrektionsglieder wird angegeben. Die bisher vorliegenden Ergebnisse an Akzeptoren der Gruppe III in Si und Ge stimmen ausgezeichnet mit experimentellen Werten überein. Analog zu den Befunden in GaAs wächst die Ionisierungsenergie der Akzeptoren mit steigender Periodennummer an.

Die Vergleichende Betrachtung der Phononenankoppelung an die elektronischen Akzeptorübergänge läßt ebenfalls systematische Veränderungen erkennen. Zunächst bemerkt man, daß es offenbar keine Rolle spielt, ob ein Donator-Akzeptor Übergang vom Grundzustand oder einem angeregten Zustand des Donators aus (IV.1.2. und Tabelle IV, linke Seite) erfolgt, oder ob das Elektron aus dem Leitungsband kommt (Tabelle IV, rechte Seite). Dies leuchtet ein, da Hopfield³⁵⁾ gezeigt hat, daß für die Phononenankoppelung das schwerere Teilchen den überwiegenden Teil der Kopplung liefert. Es ist daher von geringem Einfluß, ob das leichtere Teilchen an einen Donator gebunden oder frei ist.

Das Intensitätsverhältnis der Ein- zur Nullphononenlinie (=mittlere Zahl emittierter Phononen) ist in Bild 26 gegen die Akzeptorenenergie, bzw. die Exzitonenenergie (=Energieabstand zwischen Exzitonenlinie und Bandkante) aufgetragen. Soweit keine eigenen Messungen benutzt wurden, sind die Werte den in Tabelle VII ^{zitierten} Arbeiten entnommen. Gültigkeit der Hopfield'schen Theorie³⁵⁾ würde man für Energien oberhalb von E_{Lo} (d.h. ab Ge) erwarten. In diesem Bereich sollte ein linearer Zusammenhang zwischen Ionisierungsenergie und Phononenkopplung vorliegen (punktiert). Der theoretisch geforderte Verlauf gibt allen-

Falls das Verhalten von Mn, Cu, Ag und Au richtig wieder, während die Kopplungsstärke von Sn bzw. Ge beträchtlich über bzw. unter der theoretisch erwarteten Kurve liegt. Die experimentell beobachteten Koppelungsstärken der 4-wertigen Atome Si, Ge und Sn werden dagegen ziemlich gut durch eine quadratische Abhängigkeit (gestrichelt) von der Energie beschrieben.

5. Undotiertes GaAs

Das interessanteste Ergebnis an undotiertem GaAs ist in Bild 22 gezeigt. Es treten 4 scharfe Emissionslinien auf, die eng zusammengehören. Die Zusammengehörigkeit folgt daraus, daß 3 Linien die gleiche Dublettstruktur aufweisen und alle Linien, so weit verfolgbar, ein konstantes Intensitätsverhältnis besitzen. Der Abstand zweier Linien entspricht der bekannten LO (Γ)-Phononenenergie, die übrigen 3 Linien weisen jedoch Abstände auf, die mit keiner der bekannten Phononenenergien von GaAs identifiziert werden können.

Im folgenden diskutieren wir 2 Modelle, die beide die energetische Lage der Linien mit bemerkenswerter Genauigkeit zu erklären gestatten. Die Diskussion wird uns die Entscheidung zu Gunsten des zweiten Modells erleichtern.

Modell 1

Wir nehmen an, daß alle Linien durch ein an eine ionisierte Störstelle gebundenes Exziton verursacht werden. Diese Annahme macht die geringe Linienbreite ($\approx 0,2$ meV), sowie die Dublettstruktur verständlich. Im angeregten Zustand sind nämlich 1 Loch ($j_h = 3/2$) und 1 Elektron ($j_e = 1/2$) vorhanden, die zum Gesamtdrehimpuls $J=1$ und $J=2$ führen, im Grundzustand ist nur die ionisierte Störstelle mit $J=0$ existent. Wenn der $J=2$ Zustand unterhalb des $J=1$ Zustandes liegt, wird man bei tiefen Temperaturen auch den verbotenen $J=2 \rightarrow J=0$ Übergang beobachten können, d.h. es tritt ein

Dublett auf. Analoge Fälle wurden in GaP ⁵⁴⁾ und ZnTe ⁵⁵⁾ gefunden. Es könnte etwas verwundern, daß der verbotene Übergang schon bei $T=1,5^{\circ}\text{K} \hat{=} 0,14 \text{ meV}$ deutlich hervortritt, obwohl der Dublett Abstand nur $0,15 \text{ meV}$ beträgt. Jedoch könnte das Übergangsverbot z.B. durch innere Spannungen gemildert worden sein.

Wir wollen nun weiter annehmen, daß es sich bei der ionisierten Störstelle um einen Donator auf Ga-Platz handelt, der an das indirekte X-Minimum des GaAs-Leitungsbandes ankoppelt. D.h. die Wellenfunktion des gebundenen Elektrons sei eine Linearkombination aus Leitungsbandfunktionen aus der Umgebung des X-Minimums. Experimentelle Hinweise auf solche Zentren konnten in GaSb gefunden werden ⁵⁶⁾. Die etwas ungewöhnliche Annahme eines gebundenen "indirekten Exzitons" erlaubt uns die energetische Lage der 4 Emissionslinien zu verstehen.

Morgan ⁵⁷⁾ hat gezeigt, daß der elektronische Zustand eines solchen Zentrums X_3 -Symmetrie besitzt. Hieraus folgen gewisse Auswahlregeln für die Phononen, die an den elektronischen Übergang ankoppeln können. Diese Auswahlregeln konnten für den Fall bestimmter Typen von Paarspektren in GaP experimentell bestätigt werden ⁵⁸⁾. Für ein hochsymmetrisches Gebilde, wie ein gebundenes Exziton müßten sie mit noch größerer Berechtigung gelten.

Welche Phononen koppeln nun nach Morgan an den von uns angenommenen elektronischen Übergang? Die Auswahlregeln hängen vom elektronischen Zwischenzustand ab, der beiden Phononenprozessen eingeschaltet wird. Aus energetischen Gründen wird jedoch der Γ_4^c -Zustand (direktes Leitungsbandminimum) den wichtigsten Beitrag liefern. Für diesen Fall ist die Emission folgender Phononen erlaubt

$$\text{LO (X) , TA (X) , TO (X) } ^{+}$$

Der O-Phononübergang sowie die Emission des LA(X)-Phonons ist verboten (ebenso die Emission von Γ -Phononen in Form von 1-Phononenprozessen). Morgan ⁵⁷⁾ weist noch

^{+) Beachte, daß im Falle von GaAs ($m_{\text{Ga}} < m_{\text{As}}$) die Rollen der LO- und LA-Phononen gegenüber GaP (von Morgan betrachtet) vertauscht sind.}

darauf hin, daß die Energie des LO (X) Phonons durch die Störstelle am stärksten beeinflußt werden kann, da dieses Phonon hydrostatischer Verzerrung des Gitters um die Störstelle entspricht.

Die qualitativen Züge des bisher entwickelten Modelles sind in Bild 27 zu sehen. Das gebundene Exziton tritt als O-Phononenlinie nicht in Erscheinung, dagegen kann es unter Emission der theoretisch erlaubten Phononen zerfallen. Die Linien 1,2 und 3 sind der Emission eines TA(X)-, LO(X)- und TO(X)-Phonons zuzuschreiben. Die Linie 4 entspricht einem 2-Phononenprozeß, es wird ein TA(X) und ein LO(Γ)-Phonon emittiert.

Die folgende Tabelle enthält einen quantitativen Vergleich zwischen den Phononenenergien wie sie aus Neutronenstreuexperimenten ³⁴⁾ bekannt sind und unseren Photolumineszenz Messungen.

T a b e l l e VIII

Vergleich zwischen experimentellen und nach Modell 1 bestimmten Phononenenergien [meV]

Phononen	LO(Γ)	LO(X)	TO(X)	LA(X)	TA(X)
Neutronenstreuung	$36,45 \pm 0,8$	$29,9 \pm 0,6$	$31,3 \pm 0,3$	$28,55 \pm 0,25$	$9,98 \pm 0,06$
PL-Messung	$36,55 \pm 0,2$	$28,43 \pm 0,1$	$31,08 \pm 0,1$	-	9,98 nach Voraussetzung

Man erkennt, daß das LA(X)-Phonon, wie gefordert fehlt. Das TO(X)-Phonon hat exakt die erwartete Energie, beim LO(X)-Phonon weichen die Energien um 0,8 meV (unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen) voneinander ab, jedoch

auch diese Differenz ist, wie dargelegt, nicht unerwartet.

Betrachtet man das entwickelte Modell kritisch, so wird als schwächster Punkt folgendes auffallen: die Bindungsenergie des Exzitons entspricht recht genau dem energetischen Abstand zwischen dem Γ - und dem X-Minimum des Leitungsbandes. Dieser Abstand beträgt mehr als 330 meV ⁵⁹⁾. Bei einer so hohen Bindungsenergie müßte man eigentlich erwarten, daß der gebundene Zustand Wellenfunktionen aus einer sehr großen Umgebung des X-Minimums enthält. Je größer aber der k-Bereich wird aus dem die Wellenfunktionen stammen, desto weniger gelten die von Morgan abgeleiteten Auswahlregeln. Ihre exakte Gültigkeit müßte also entweder wie ein Zufall erscheinen oder durch weitere Argumente begründet werden.

Den entscheidenden Test für oder gegen unser Modell könnte eine Messung unter hydrostatischem Druck liefern, weil sich das Γ - und das X-Minimum des Leitungsbandes in verschiedener Weise verschieben ⁶⁰⁾. Da uns keine entsprechende Apparatur zur Verfügung stand, haben wir das in IV.4. beschriebene Druckexperiment ausgeführt. Die bei dieser Anordnung auftretenden Verzerrungen können nach hydrostatischen Komponenten und solchen tetragonalen, bzw. rhomboedrischer Symmetrie zerlegt werden ²¹⁾, so daß der Test nach diesem vereinfachten Verfahren durchgeführt werden kann.

Leider ist das Versuchsergebnis aus dem in IV.4. geschilderten experimentellen Gründen etwas unsicher. Jedoch ist eine Verschiebung aller Linien in der Nähe der Bandkante (einschließlich unseres Dubletts) um $(8 \pm 1) \text{ \AA}$ in der gleichen Richtung am wahrscheinlichsten. Sollte dieses Ergebnis zutreffen, würde es unser Modell 1 ausschließen.

Modell 2

Im Rahmen des Modells 2 wollen wir die Doppellinie bei $1,5124_1$ eV durch die Rekombinations eines Exzitons erklären, das an einen neutralen Akzeptor gebunden ist. Die beiden zu kleinerer Energie folgenden Satelliten werden durch teilweise Übertragung der Rekombinationsenergie auf den Akzeptor gedeutet, der nach der Rekombination des Exzitons in einem angeregten Zustand zurück bleibt. Die Linie 4 wird durch Emission eines $LO(\Gamma)$ Phonons bewirkt. Eine analoge "teilweise Augerrekombination" wurde bei der Bindung eines Exzitons an einen neutralen Donator in GaP ⁶¹⁾ beobachtet.

Der angeregte Zustand des Exziton-Akzeptor-Komplexes enthält 2 Löcher ($j = 3/2$) und ein Elektron ($j = 1/2$), der Grundzustand nur 1 Loch. Der Gesamtdrehimpuls des Grundzustandes ist daher $J = 3/2$; im angeregten Zustand hat man zunächst die beiden Löcher für sich zu betrachten. Bei Berücksichtigung des Pauli-Prinzips kombinieren die Löcher zu einem $J=0$ und einem $J=2$ -Zustand. Mit diesen Drehimpulsen koppelt der Drehimpuls des Elektrons und man erhält die Gesamtdrehimpulse des angeregten Zustandes $J=1/2, 3/2, 5/2$. Alle drei Übergänge zum Grundzustand sind erlaubt ($\Delta J=0, \pm 1$), man erwartet daher ein Triplett als Emissionslinie. Experimentell beobachten wir ein Dublett. Diese Diskrepanz stellt jedoch kein starkes Argument gegen unser Modell dar, da sowohl in Si ⁶²⁾ als auch in GaAs ⁶³⁾ über Fälle berichtet wurde, wo bei Bindung eines Exzitons an einen neutralen Akzeptor als Rekombinationslinie nur ein Dublett auftritt. Man kann diese Erscheinung durch die Annahme erklären, daß die Kopplung zwischen den beiden Löchern und dem Elektron (angeregter Zustand) so schwach ist, daß die $J=3/2, 5/2$ -Zustände nicht messbar aufspalten.

Wir wollen nun versuchen, die energetische Lage der Linien 1, 2 und 3 quantitativ zu verstehen. Die Berechnung der Akzeptorenenergiezustände mit Hilfe der effektiven

masse Theorie ist durch die komplexe Valenzbandstruktur erschwert. Jedoch haben Mendelson und James (MJ) ⁽⁶⁴⁾ nach Vorarbeit von Schneiter ⁽⁶⁵⁾ die effektive Masse Gleichung für Ge durch einen Variationsansatz mit sehr allgemeinen Funktionen gelöst. Die Akzeptor Wellenfunktionen $\Psi(r)$ schreiben sich als Produkt aus einer Bloch-Funktion vom Maximum des Valenzbandes und einer Envelope-Funktion $F(r)$

$$\Psi(r) = \sum_j F_j(r) \phi_j(r) \quad (12)$$

j läuft über die 4 entarteten Valenzbänder. Die erhaltenen Energiewerte werden nach den Eigenschaften der zugehörigen Wellenfunktionen klassifiziert.

(8-01) bedeutet z.B. ein Energieniveau, dessen Wellenfunktion eine Basis zur irreduziblen Darstellung Γ_8^- der Punktgruppe T_d des Akzeptor bildet, weiter hat die Envelope-Funktion ungerade Parität, 0 Knoten, und bei der Lösung der Säkulargleichung zur Bestimmung von $F(r)$ wurde die erste Wurzel benutzt.

MJ finden, daß den 3 niedrigsten Zuständen die Bezeichnungen (8+0), (8-01), (8+1) zukommen. Wir ordnen daher unseren Satellitenlinien 2 und 3 die folgenden Übergänge zu:

$$2: (8+0) \rightarrow (8-01)$$

$$3: (8+0) \rightarrow (8+1).$$

MJ berechnen die Ionisierungsenergie des effektiven Masse Akzeptors und geben die Energien der angeregten Zustände relativ zum Zustand (8-02) an. Dieses Vorgehen wurde gewählt, da bekannt ist, daß die Energie des Grundzustandes stark von der chemischen Natur des realen Akzeptors abhängt, d.h. der Grundzustand kann durch die effektive Masse Theorie prinzipiell nicht richtig beschrieben werden, dagegen erwartet man für die angeregten Zustände gute Übereinstimmung. Ausdiesem Grund ist es nicht sinnvoll, theoretische und experimentelle Energien, die den Grundzustand einschließen, zu vergleichen. Jones und Fisher ⁽⁶⁶⁾ haben experimentell den Abstand des (8-02) Zustandes von der Ionisierungsgrenze bestimmt und so das

Energieschema

von MJ vollständig gemacht. In Tabelle IX sind in der ersten Zeile die 3 niedrigsten Akzeptorenergieniveaus relativ zur Ionisierungsenergie E_i angegeben, hierbei wurden die Werte von MJ für Ge mit einem Anpassungsfaktor 2,74 (s. unten) multipliziert.

Um die theoretischen Werte mit unseren experimentellen vergleichen zu können, müssen wir die Ionisierungsenergie des Akzeptors bestimmen, an den das Exziton gebunden ist. In unseren Proben war Si die überwiegende Verunreinigung, wie wir dem Photolumineszenzspektrum entnehmen. Für die Energie des Si-Akzeptors erhalten wir in Übereinstimmung mit Bogardus und Bebb ⁹⁾

$$(29,7 \pm 0,5) \text{ meV.}$$

Hill u.a. ⁶³⁾³²⁾ finden eine Exzitonenlinie bei 1,5122 eV, die mit unserer Linie bei 1,5124 eV übereinstimmen dürfte. Hill schreibt sie einem an einen neutralen Zn-Akzeptor gebundenen Exziton zu. Wir halten seine Argumentation keineswegs für schlüssig, jedoch erübrigt sich im jetzigen Zusammenhang eine Diskussion, da die Ionisierungsenergie des Zn-Akzeptors ⁵¹⁾ (im Grenzfall niedriger Dotierung) von

$$30,8 \text{ meV}$$

nahezu mit derjenigen von Si übereinstimmt. In der zweiten Zeile von Tabelle IX sind die experimentellen Energiewerte unserer Linien 2 und 3 enthalten, wobei auf eine Akzeptorionisierungsenergie von 29,7 meV bezogen wurde.

Der Anpassungsfaktor 2,74 (s. oben) wurde so gewählt, daß die Energie $E_1-(8-01)$ durch die Theorie richtig wiedergegeben wird. Dies aus folgendem Grund: die Envelope-Funktion des Zustandes 8-01 hat ungerade Parität, verschwindet also am Kernort, man erwartet daher gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Der Zustand 8+0 hat dagegen gerade Parität und man erwartet deshalb Abweichungen vom Experiment in der gleichen Richtung wie beim Grundzustand, wenn auch von wesentlich kleinerem Betrag. Genau dies zeigen die

Zahlen der Tabelle IX: die berechnete Energie des Grundzustandes ist um 15 % zu klein, diejenige des 2. angeregten Zustandes nur um 5%.

T a b e l l e IX

Vergleich zwischen theoretischen (MJ) und experimentellen Akzeptor-Energiezuständen [meV]

	$E_1 - (8-01)$	$E_2 - (8+1)$	$E_3 - (8+0)$
MJ	11,27	7,54	25,42
GaAs:Si	11,27	7,93	29,7
Ge:Ga'	11,27	7,85	29,2

Um einen Anhaltspunkt für die Größe der "chemischen Verschiebung" des Grundzustandes zu erhalten, vergleichen wir in Zeile 3 der Tabelle IX mit experimentellen Werten des Akzeptors Ga in Ge⁶⁶⁾. Ga wurde gewählt, weil es in der gleichen Reihe des Periodensystems wie Ge steht, analog zur Situation Zn-GaAs. Al in Ge hätte dem Fall Si - GaAs allerdings besser entsprochen, da es eine Periode oberhalb von Ge steht. Für Al liegen jedoch keine vollständigen experimentellen Daten vor. Angepaßt wurde wieder mit der Energie $E_1 - (8-01)$. Es ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den von uns beobachteten Energieniveaus. Wir sind daher sicher, daß unser Modell der "partiellen Auger-Rekombination", das die Satellitenlinien 2 und 3 so zwanglos zu erklären gestattet, richtig ist. - Die Linie 4 ist, wie schon oben erwähnt, der Emission eines $LO(\Gamma) - \text{Phonons}$ zuzuschreiben.

MJ haben darauf hingewiesen, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen Zuständen stark durch die Enveloppe-Funktionen bestimmt werden. D.h., wiewohl die Wellenfunktionen keine definierte Parität besitzen,

sind elektrische Dipolübergänge besonders intensiv zwischen Zuständen deren Envelope-Funktionen verschiedene Parität aufweisen. Für unseren Fall würde man somit eine hohe Intensität für Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität erwarten, da bei dem elektronischen Übergang am Akzeptor kein Photon beteiligt ist. Auch diese Konsequenz unseres Modelles wird experimentell beobachtet, während in Absorption ⁶⁶⁾ (Ge:Ga) der Übergang

$$(8+0) \rightarrow (8-01)$$

intensiver als derjenige

$$(8+0) \rightarrow (8+1)$$

ist, gilt für unsere Auger-Übergänge das Gegenteil (s. Tabelle V und Bild 22).

Abschließend wollen wir noch die Bindungsenergie des Exzitons mit der nach Munschy ⁴⁶⁾ vorausgesagten vergleichen. Aus der Akzeptortiefe von 29,7 meV ergibt sich mit Hilfe von Formel (11) eine gemittelte effektive Lochmasse von

$$m_h = 0,34.$$

Dieser Wert liegt zwischen der effektiven Masse der leichten und schweren Löcher. Aus Munschy's Rechnung ergibt sich damit

$$E_B = 1,5 \text{ meV.}$$

Experimentell finden wir

$$E_B = 2,9 \text{ meV.}$$

Hierbei wurde für die Energie des freien Exzitons 4,9 meV angenommen (s. unten). Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment ist noch größer als im Falle des an Sn gebundenen Exzitons. Möglicherweise ist die Theorie Munschy's zu einfach um die komplizierte Valenzbandstruktur angemessen berücksichtigen zu können.

Energie des freien Exzitons:

Durch Vergleich des Photoleitfähigkeitsspektrums (PC) der undotierten Probe FE 2o8 mit ihrem Photolumineszenzspektrum (Bild 23) ordnen wir das dominierende Maximum im PC-Spektrum der Erzeugung eines freien Exzitons zu. Die Energie des freien Exzitons ergibt sich hieraus zu

$$E_{\text{ex}} = 4,9 \text{ meV.}$$

Dieser Wert wurde oben benutzt um die Bindungsenergie der gebundenen Exzitonen zu bestimmen.

Leite ⁶⁷⁾ hat darauf hingewiesen, daß das Emissionsmaximum des freien Exzitons sich bei hoher Anregungsintensität zu höheren Energien verschiebt. Dies mag der Grund dafür sein, daß man in der Literatur häufig kleinere Werte ⁹⁾³²⁾ der Exzitonenergie findet. Leite erhält bei schwächster Anregungsintensität 4,9 meV in Übereinstimmung mit unserem Wert. Die Methode der Photoleitungsmessung benutzt immer extrem schwache Anregungsintensitäten (enger Spektralbereich) und ist daher dieser Messung besonders angemessen.

VI. ANHANG

Berechnung der Intensität der Rekombinationsstrahlung eines an einen neutralen Akzeptor gebundenen Exzitons in n-leitendem Material als Funktion der Anregungsintensität

Das benutzte Modell ist schematisch in Bild 28 dargestellt. Wir berechnen zunächst die Überschußelektronenkonzentration n_e als Funktion der Generationsrate g_E . Bei überwiegender Band-Band-Rekombination (strahlend oder strahlungslos) gilt nach Blakemore ⁶⁸⁾ die Kontinuitätsgleichung

$$g_E - \frac{dn_e}{dt} = \frac{G_r}{n_i^2} (np - n_i^2)$$

mit der Lösung für $dn_e/dt = 0$:

$$(0) \quad n_e = \frac{2\tau_0 g_E}{1 + (1 + \frac{4\tau_0 g_E}{n_0 + p_0})^{1/2}} \approx \frac{2\tau_0 g_E}{1 + (1 + \frac{4\tau_0 g_E}{n_0})^{1/2}}$$

wobei $\tau_0 = \frac{n_i^2}{G_r(n_0 + p_0)} \approx \frac{n_i^2}{G_r n_0}$.

Die im Weiteren verwendeten Symbole haben folgende Bedeutung: n_{ex} Konzentration freier Exzitonen, C_{bex} Einfangkoeffizient der neutralen Akzeptoren für freie Exzitonen, N_{acc} und N_{acc}^0 Konzentration aller, bzw. der neutralen Akzeptoren, τ_{ex} Lebensdauer der freien Exzitonen, C_{np} Elektron-Loch Einfangkoeffizient für die Bildung freier Exzitonen, C_n Einfangkoeffizient eines neutralen Akzeptors für ein Elektron, C_p Einfangkoeffizient eines ionisierten Akzeptors für ein Loch.

Ann.: thermische Generationsprozesse = 0 (da $T=1,5^{\circ}\text{K}$)

$$\begin{aligned}
 (1) \quad r_{\text{bex}} &= g_{\text{bex}} \\
 (2) \quad g_{\text{bex}} &= n_{\text{ex}} C_{\text{bex}} N_{\text{au}}^{\circ} \quad +) \\
 (a) \quad g_{\text{ex}} &= r_{\text{ex}} + g_{\text{bex}} \\
 (b) \quad g_{\text{ex}} &= n C_{\text{np}} p \\
 (c) \quad r_{\text{ex}} &= r_{\text{ex}} / \tau_{\text{ex}}
 \end{aligned}$$

Aus (a) bis (c) folgt

$$\begin{aligned}
 (3) \quad n_{\text{ex}} &= \tau_{\text{ex}} (n C_{\text{np}} p - g_{\text{bex}}) \\
 (d) \quad r_{\text{acc}} &= g_{\text{acc}}^{\circ} \\
 (e) \quad r_{\text{acc}} &= n C_{\text{n}} N_{\text{au}}^{\circ} \\
 (f) \quad g_{\text{acc}}^{\circ} &= p C_{\text{p}} N_{\text{au}}^{\circ} \\
 (g) \quad N_{\text{au}} &= N_{\text{au}}^{\circ} + N_{\text{au}}^{-}
 \end{aligned}$$

Aus (d) bis (g) folgt

$$(4) \quad N_{\text{au}}^{\circ} = p C_{\text{p}} N_{\text{au}} / (n C_{\text{n}} + p C_{\text{p}}).$$

(2) bis (4) in (1) eingesetzt ergibt

$$r_{\text{bex}} = n C_{\text{np}} p \tau_{\text{ex}} C_{\text{bex}} p C_{\text{p}} N_{\text{acc}} / (n C_{\text{n}} + p C_{\text{p}} + \tau_{\text{ex}} C_{\text{bex}} p C_{\text{p}} N_{\text{acc}}).$$

$n = n_0 + n_e$ und $p = p_0 + p_e$ aus (0) eingesetzt, ergibt unter Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung und folgender Vernachlässigungen:

$n_e \gg p_0$, $n_0 \gg p_0$, $C_p \gg C_n$ das Ergebnis

$$\underline{r_{\text{bex}} = C_0 g^2 / (1 + (1+g)^{1/2} + Cg),}$$

+) Hierbei wurde $N_{\text{au}}^{\circ} \gg N_{\text{au}}^{\text{oex}}$ vorausgesetzt, d.h. nur ein kleiner Bruchteil der neutralen Akzeptoren haben ein Exziton gebunden. Diese Annahme ist zulässig, wie die fehlende Sättigung der Exzitonienlinie beweist. Obige Vernachlässigung kann jedoch vermieden werden; die Rechnung wird dadurch etwas komplizierter.

wobei

$$g = g_E \cdot 4\tau_0 / n_0$$

$$C = (1 + \tau_{ex} C_{bex} N_{au}) C_p / 2C_n$$

$$C_0 = n_i^2 C_{np} \tau_{ex} C_{bex} C_p N_{au} n_0 / 8 Gr \tau_0 C_n$$

Die ausgezogene Kurve in Bild 21 wurde mit folgenden Werten der Parameter $4\tau_0/n_0$ und C angepaßt:

$$4\tau_0/n_0 = 10^{-21} \text{ s cm}^3, \quad C = 5 \cdot 10^3$$

Es sollte beachtet werden, daß sich diese Parameter nur ungenau bestimmen lassen, weil eine Änderung des einen Parameters in weiten Bereichen durch eine geeignete Wahl des anderen ausgeglichen werden kann.

Literaturverzeichnis

- 1) O. Madelung, J. Wiley & Sons, New York, London, Sidney,
Physics of III-V Compounds, S. 225
- 2) Zum Beispiel: H.J. Queisser, J. Appl. Phys. 37, 2909
(1966)
- 3) M.B. Panish, persönliche Mitteilung, März 1970
- 4) H. Rupprecht, J.M. Woodall, K. Konnerth, D.G. Pettit
Appl. Phys. Letters 9, 221 (1966)
- 5) W.G. Spitzer, M.B. Panish, J. Appl. Phys. 40, 4200 (1969)
- 6) W.G. Spitzer, A. Kohen, L. Bouthillette, J. Appl. Phys.
40, 3398 (1969)
- 7) H. Kressel, J.V. Dunse, H. Nelson, F.Z. Hawrylo, J. Appl.
Phys. 39, 2006 (1968)
- 8) H. Kressel, H. Nelson, J. Appl. Phys. 40, 3720 (1969)
- 9) E.H. Bogardus, H.B. Bebb, Phys. Rev. 176, 993 (1968)
- 10) E.W. Williams, H.B. Bebb, J. Phys. Chem. Solids 30,
1289 (1969)
- 11) F.E. Rosztoczy, F. Ermanis, I. Hayashi, B. Schwartz,
J. Appl. Phys. 41, 264 (1970)
- 12) Cr. Constantinescu, I. Petrescu-Prahova, J. Phys. Chem.
Solids 28, 2397 (1967)
- 13) H. Kressel, F.Z. Hawrylo, P. LeFur, J. Appl. Phys. 39,
4059 (1968)
- 14) H. Kressel, J. Appl. Phys. 38, 4383 (1967)
- 15) E.W. Williams, C.T. Elliot, Brit. J. Appl. Phys. II, 2,
1657 (1969)
- 16) E.W. Williams, Solid State Commun, 4, 585 (1966)
- 17) O. Mizuno, S. Kikuchi, Jap. J. Appl. Phys. 8, 280
(1969)
- 18) J.S. Harris, W.L. Snyder, Solid-St. Electron. 12,
337 (1969)
- 19) H. Kressel, H. Nelson, F.Z. Hawrylo, J. Appl. Phys.
39, 5647 (1968)
- 20) A.C. Rose-Innes, Proc. Phys. Soc. 72, 514 (1958)
- 21) W.H. Kleiner, L.M. Roth, Phys. Rev. Letters 2, 334
(1959)

- 22) H. Nelson, RCA-Review 24, 603 (1963)
- 23) J.R. Knight, D. Effer, P.R. Evans, Solid-St.Electron. 8, 178 (1965)
- 24) H.B. Bebb, persönliche Mitteilung, März 1970
- 25) D. G. Thomas, J.J. Hopfield, N.M. Augustyniak, Phys. Rev. 140A, 202 (1965)
- 26) D.G. Thomas, M. Garshenzon, Trumbore, Phys. Rev. 133A, 269 (1964)
- 27) R.C.C. Leite, A.E. DiGiovanni, Phys. Rev. 153, 841 (1967)
- 28) M.R. Lorenz, T.N. Morgan, G.D. Pettit, Int. Conf. on the Phys. of Semiconductors, Moskau 1968, S. 495
- 29) Vergleiche R.C.C. Leite, J. Shah, J. P. Gordon, Phys. Rev. 176, 938 (1968)
- 30) Vgl. W. Schairer, W. Gramann, J.Phys. Chem. Solids 30, 2225 (1969)
- 31) D.M.Eagles, J.Phys.Chem.Solids 16, 76 (1960)
- 32) M.A.Gilleo, P.T. Bailey, D.E. Hill, Phys. Rev. 174, 898 (1968)
- 33) C.J. Summers, R. Dingle, D.E. Hill, Phys. Rev. B, 1, 1603 (1970)
- 34) J.L. Waugh, G. Dolling, Phys. Rev. 132, 2410 (1963)
- 35) J.J.Hopfield, J. Phys. Chem. Solids 10, 110 (1959)
- 36) M. Blätte, W. Schairer, F. Willmann zur Veröffentlichung eingereicht an Solid State Comm.
- 37) T.C. Lee, W.W. Anderson, Solid State Comm. 2, 265 (1965)
- 38) H.J. Queisser, C.S. Fuller, J. Appl. Phys. 37, 4895 (1966)
- 39) M. Blätte, Dissertation, Frankfurt 1970
- 40) E.W. Williams, D.M. Blacknall, Trans. AIME 239, 387 (1967)
- 41) E.W.Williams, Phys. Rev. 168, 922 (1968)
- 42) Vgl. W. Schairer, T.O.Yep, Bulletin Am. Phys. Soc., II, 15, 279 (1970) und D. Bimberg, W. Schairer, M. Sondergled zur Veröffentlichung eingereicht an J. of Luminescence
- 43) H.B. Bebb, Phys. Rev. 185, 1116 (1969) und E.W. Williams, private Mitteilung
- 44) Condon-Shortly, Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, 1958, S. 258 ff.

- 45) P.J. Dean, R.A. Faulkner, S. Kimura, Solid State Comm. 8, 929 (1970)
- 46) G. Munschy, J. de Phys. 28, 307 (1967)
- 47) J.J. Hopfield, 7th Int. Conf. Phys. Semiconductors, Paris 1964, S. 725
- 48) O. Madelung, Physics of III-V Compound, J. Wiley & Sons, New York, London, Sidney, S. 101
- 49) W. Kohn, Solid State Physics, Band 5, Academic Press New York 1957, S. 257
- 50) G. Lucovsky, Solid State Comm. 3, 299 (1965)
- 51) D.E. Hill, J. Appl. Phys. 41, 1815 (1970)
- 52) E. Schönherr, persönliche Mitteilung, Juni 1970 sowie P.J. Dean, E.G. Schönherr, R.B. Zetterstrom, Vortrag für die Konferenz in Boston, August 1970, eingereicht
- 53) J.C. Phillips, Phys. Rev. Letters 24, 1114 (1970) dort weitere Zitate
- 54) D.G. Thomas, M. Gershanzon, J.J. Hopfield, Phys. Rev. 131, 2397 (1963)
- 55) J.L. Merz, Phys. Rev. 176, 961 (1968)
- 56) W. Paul, Proc. Int. Conf. Semiconductors, Moskau 1968, S. 16, dort weitere Zitate
- 57) T.N. Morgan, Phys. Rev. Letters 21, 819 (1968)
- 58) T.N. Morgan, T.S. Plaskett, G.D. Pettit, Phys. Rev. 180, 845 (1969)
- 59) R.K. Willardson, A.C. Beer, Semiconductors and Semimetals Academic Press New York, Band 1, S. 7
- 60) R. K. Willardson, A.C. Beer, Semiconductors and Semimetals, Band 4, S. 328
- 61) P.J. Dean, J.D. Cuthbert, D.G. Thomas, R.T. Lynch, Phys. Rev. Letters 18, 122 (1967)
- 62) P.J. Dean, W.F. Flood, G. Kaminsky, Phys. Rev. 163, 721 (1967)
- 63) D.E. Hill, Phys. Rev. B, 1, 1863 (1970)
- 64) K.S. Mendelson, H.M. James, J. Phys. Chem. Solids 25 729 (1964)
- 65) D. Schechter, J. Phys. Chem. Solids 23, 237 (1962)
- 66) R.L. Jones, P. Fisher, J. Phys. Chem. Solids 26, 1125 (1965)
- 67) R.C.C. Leite, J. Shah, J.P. Gordon, Phys. Rev. Letters 23, 1332 (1969)
- 68) J. Blakemore, Semiconductor Statistics, Pergamon Press 1962, Kapitel 5

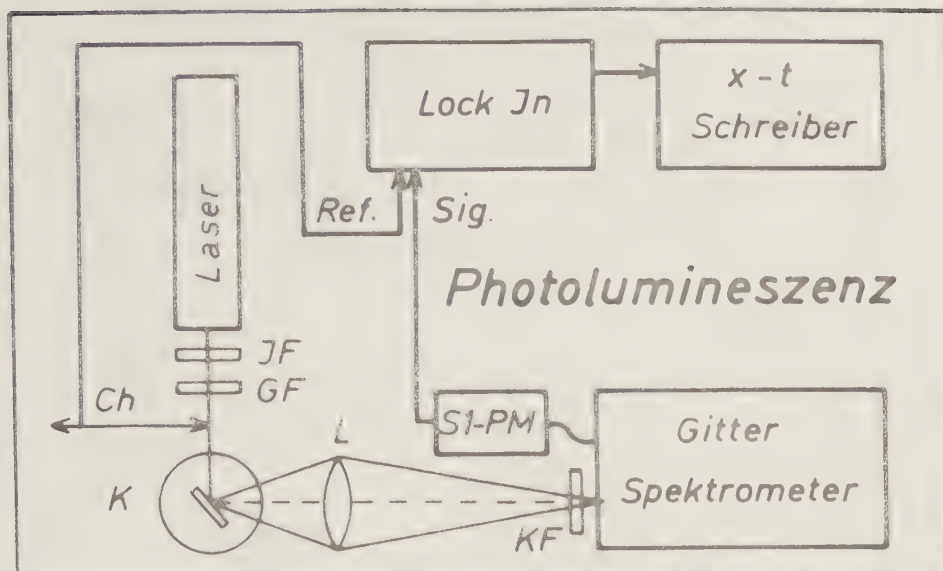
Erklärung der Bilder

- 1) Blockdiagramm der Meßapparatur.
- 2) Photolumineszenzspektrum der Probe VE 1 im Bereich der Si-Emission bei $1,5^{\circ}$, $4,2^{\circ}$, $14,0^{\circ}$ und $20,3^{\circ}\text{K}$.
- 3) Verschiebung der Si-Emissionsmaxima B und C von Probe VE 1 in Abhängigkeit von der Anregungsintensität bei $1,5^{\circ}$ und $4,2^{\circ}\text{K}$.
- 4) Photolumineszenzspektrum der Probe VE 1 im Bereich der Si-Emission, sowie deren Phononensatelliten; $T = 1,5^{\circ}\text{K}$.
- 5) Übersicht über das Photolumineszenzspektrum der Probe TE 129 bei $1,8^{\circ}\text{K}$. B und C, Si-Emission; B', Ge-Emission.
- 6) Photolumineszenzspektrum der Probe TE 139 b im Bereich der Ge-Emission (Banden A, B) bei $1,8^{\circ}$, $4,2^{\circ}$, $14,1^{\circ}$ und $20,3^{\circ}\text{K}$. Die Kreise stellen berechnete Punkte dar.
- 7) Linienform der Ge-Bande B' bei verschiedenen Anregungsintensitäten; Probe TE 139 h, $T=1,8^{\circ}\text{K}$.
- 8) Verschiebung der Ge-Emissionsmaxima A' und B' von Probe TE 139 b in Abhängigkeit von der Anregungsintensität bei $1,8^{\circ}$, $4,2^{\circ}$, $14,0^{\circ}$ und $20,3^{\circ}\text{K}$.
- 9) Phononensatellit zu der Ge-Emission B' bei $4,2^{\circ}\text{K}$; Probe TE 124.
- 10) Photolumineszenzspektren der Proben VE 3 und FE 219 im Bereich der Sn-Akzeptor Emission, $T = 20,3^{\circ}\text{K}$.
- 11) Photolumineszenzspektrum der Probe VE 1 zwischen 8350 und $8400 \text{ \AA}$ bei $1,5^{\circ}\text{K}$ und verschiedenen Anregungsintensitäten.
- 12) Photolumineszenzspektrum der Probe VE 1 zwischen 8350 und $8400 \text{ \AA}$ bei den Temperaturen $1,5^{\circ}$, $4,2^{\circ}$, $14,0^{\circ}$ und $20,3^{\circ}\text{K}$; niedrige Anregungsintensität.
- 13) Photolumineszenzspektrum der Probe VE 3 zwischen 8350 und $8450 \text{ \AA}$ bei den Temperaturen $1,85^{\circ}$, $4,2^{\circ}$, 14° und $20,3^{\circ}\text{K}$; niedrige Anregungsintensität.

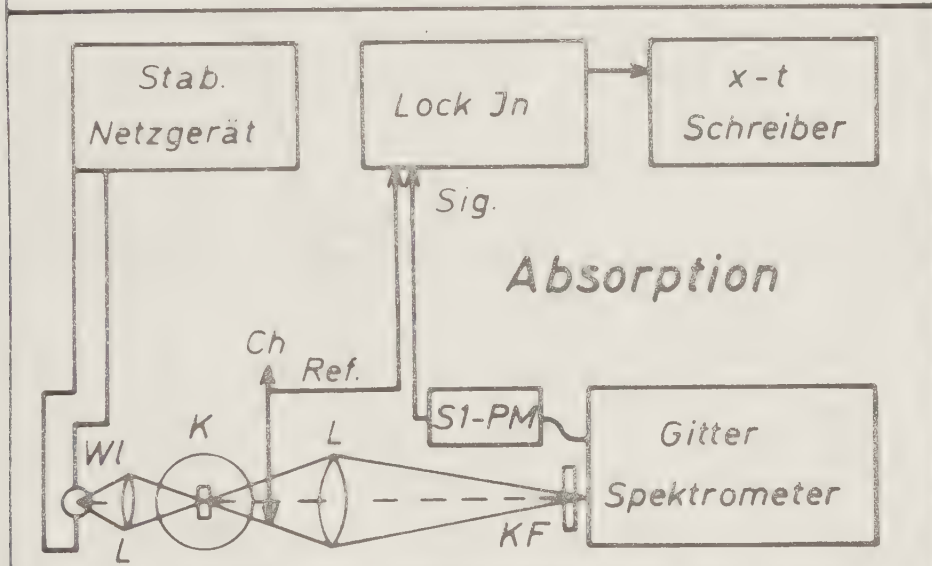
- 14) Photolumineszenzspektrum der Probe VE 3 zwischen 8300 und 8450 Å bei verschiedenen Anregungsintensitäten, $T = 1,85^{\circ}\text{K}$.
- 15) Photolumineszenzspektren der Proben FE zwischen 8400 und 8280 Å, $T = 4,2^{\circ}\text{K}$.
- 16) Photolumineszenzspektrum der Probe FE 201 zwischen 8250 und 8400 Å bei den Temperaturen $2,1^{\circ}$ und $20,3^{\circ}\text{K}$; niedrige Anregungsintensität.
- 17) Verschiebung der Emissionsmaxima von Probe FE 196 in Abhängigkeit von der Anregungsintensität bei $2,0^{\circ}\text{K}$.
- 18) Übersicht über das Photolumineszenzspektrum von Probe VE 2 im Bereich der Bandkante; Sn° -Exzitonenlinie bei 8225 Å.
- 19) Sn° -Exzitonenlinie von Probe VE 2 bei den Temperaturen $1,5^{\circ}$, $4,2^{\circ}$ und 14°K .
- 20) Phononensatelliten zu der Sn° -Exzitonenlinie, $T = 1,5^{\circ}\text{K}$.
- 21) Lumineszenzintensität der Sn° -Exzitonenlinie als Funktion der Anregungsintensität. Kreise sind Meßpunkte, die ausgezogene Kurve ist berechnet.
- 22) Si° -Exzitonenlinie von Probe VE 1 mit 3 Satellitenlinien; $T = 1,5^{\circ}\text{K}$, zwei Anregungsintensitäten. Satellitenlinien infolge "partieller Auger-Rekombination" und LO-Phononenemission..
- 23) Photolumineszenz- und Photoleitfähigkeitsspektrum von Probe FE 208 bei $2,1^{\circ}$ bzw. $1,7^{\circ}\text{K}$.
- 24) Vergleich zwischen theoretischer (strich-punktiert) und experimenteller(ausgezogen) Linienform der Donator-Ge-Akzeptor Rekombination bei hoher (oben) und niedriger (unten) Anregungsintensität. Experimentelle Kurven nach Bild 7.
- 25) Vergleich zwischen theoretischer (punktiert) und experimenteller (ausgezogen) Emission des Sn-Akzeptors. Experimentelle Emission nach Bild 10, Probe FE 219.
- 26) Intensitätsverhältnis der Ein-zur Nullphononenlinie bei Band-Akzeptor Rekombination in Abhängigkeit von der Akzeptorenergie. Nach Hopfield erwartet man eine lineare Abhängigkeit (punktiert), gestrichelt ist eine quadratische Funktion eingezeichnet.

- 27) Schematische Darstellung zu Modell 1. Ein indirektes Exziton zerfällt unter Emission bestimmter Phononen .
- 28) Schematische Darstellung zur Berechnung der Intensität der Rekombinationsstrahlung eines an einen neutralen Akzeptor gebundenen Exzitons in n-leitendem Material .

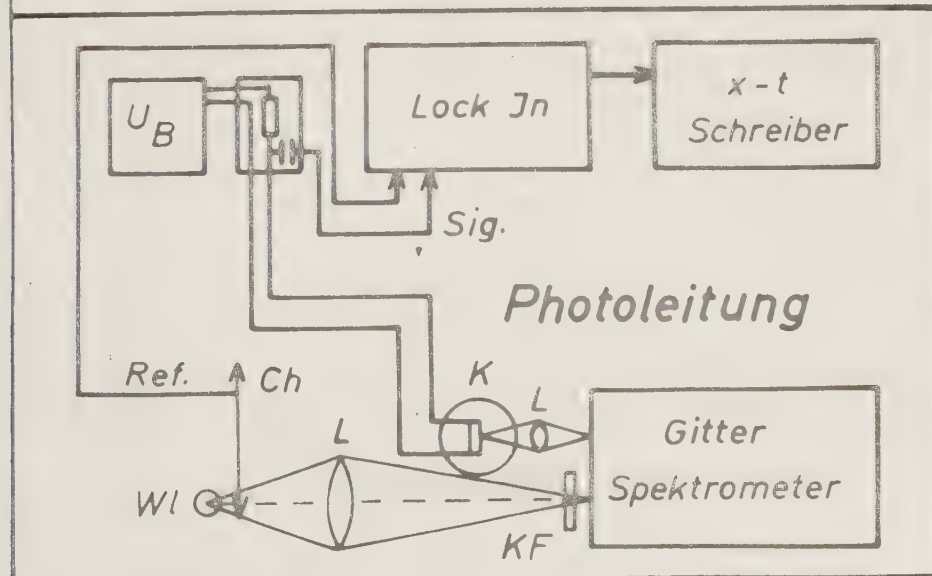
a

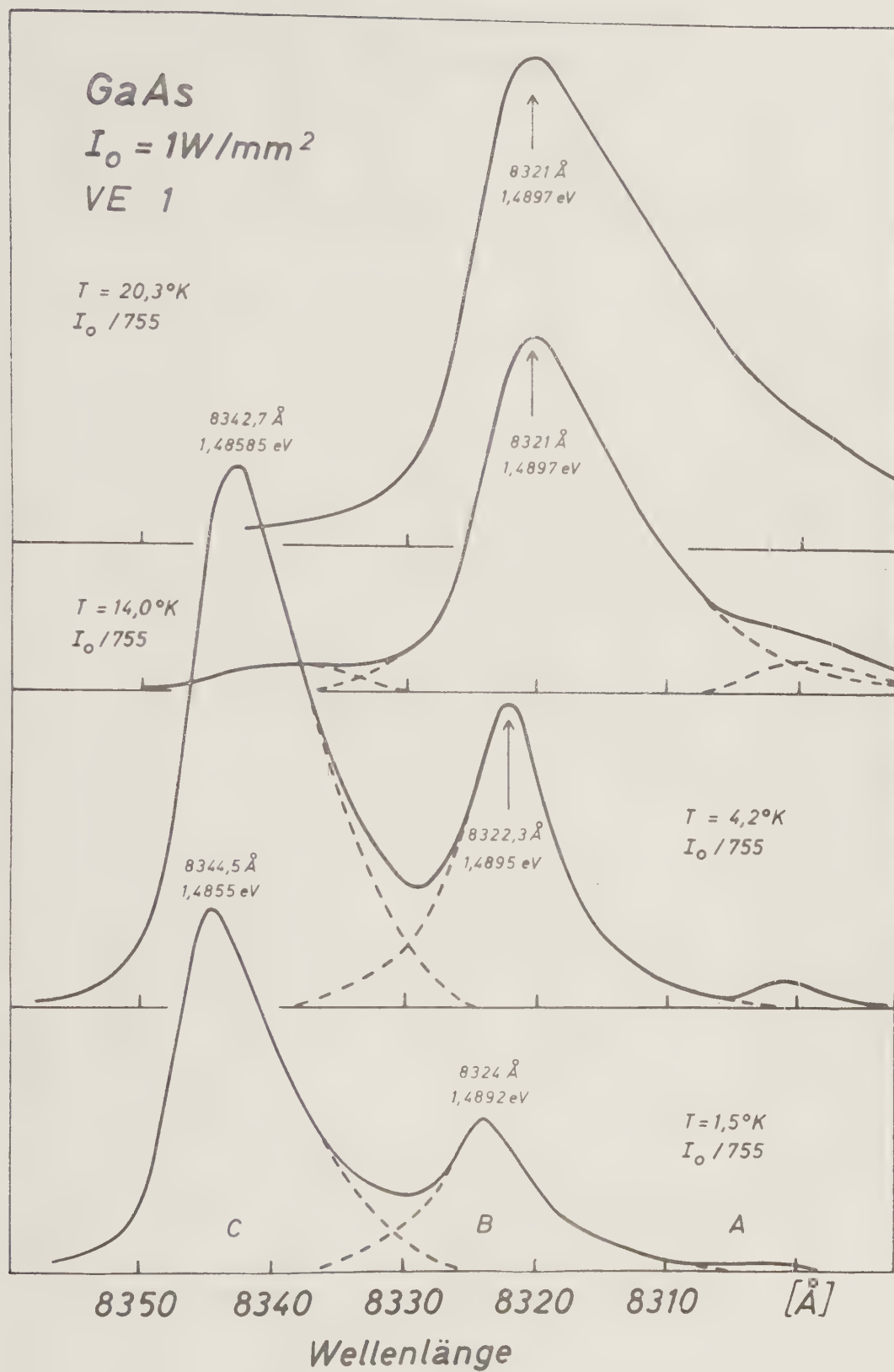


b



c





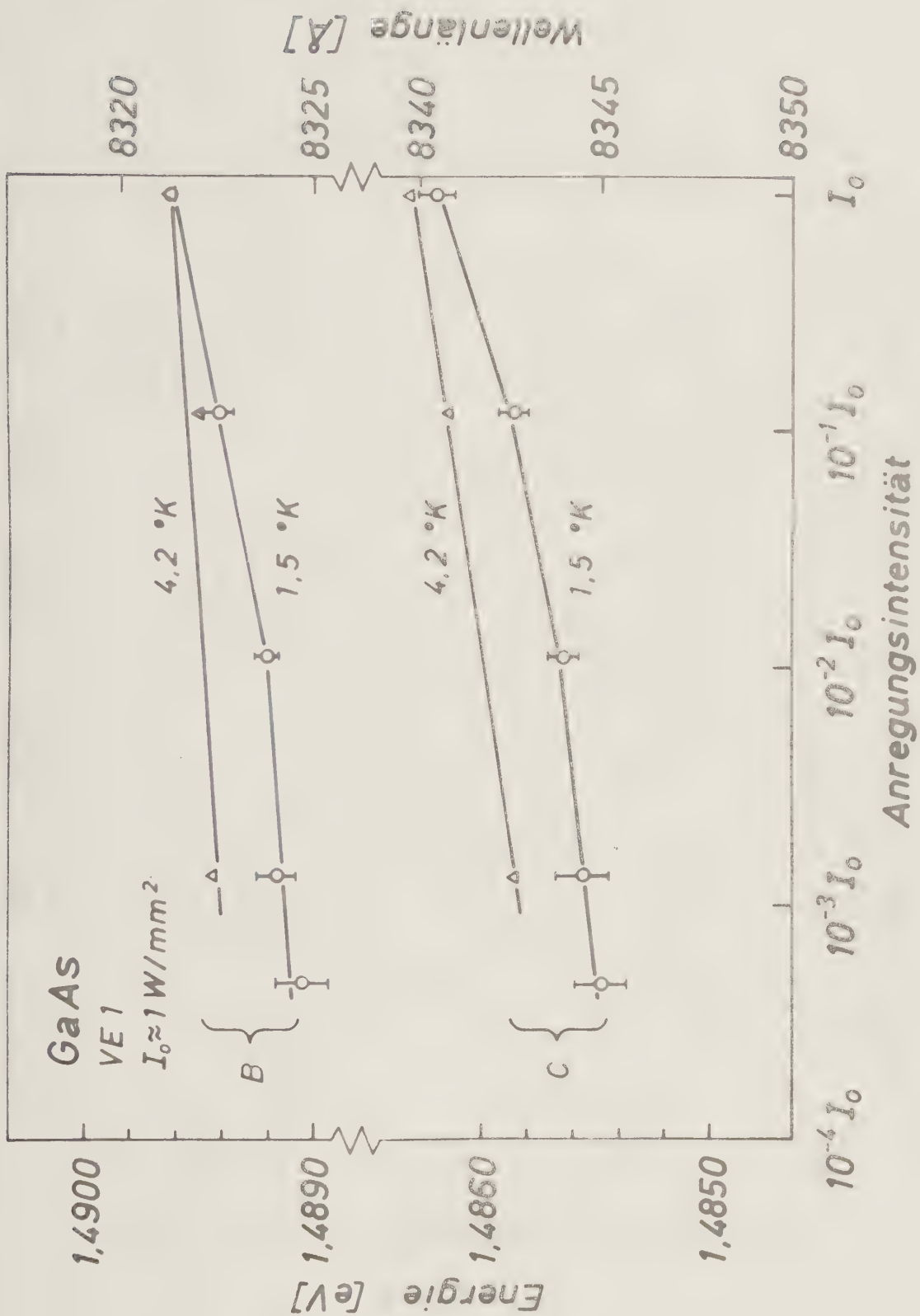


Bild 3

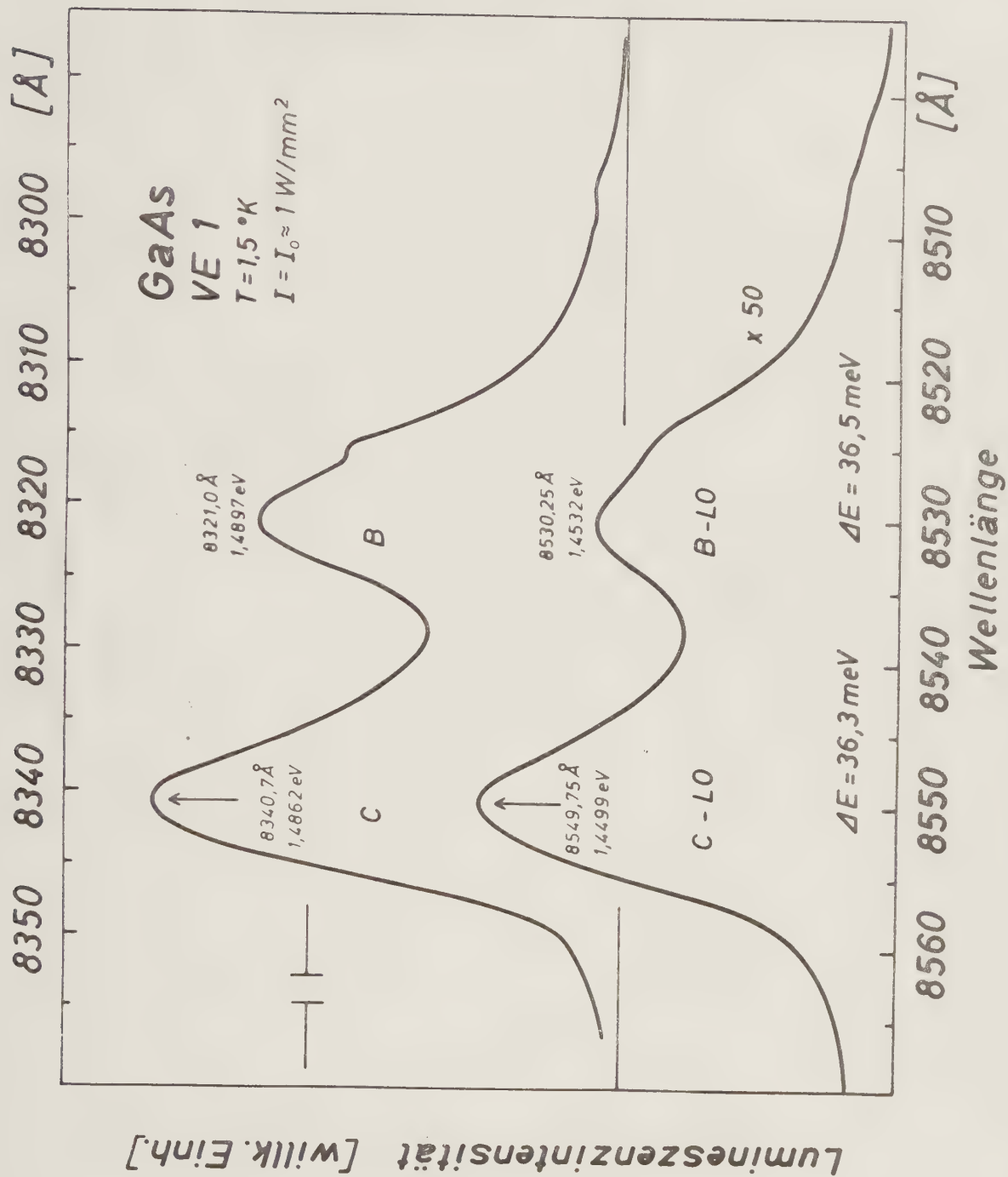


Bild 4

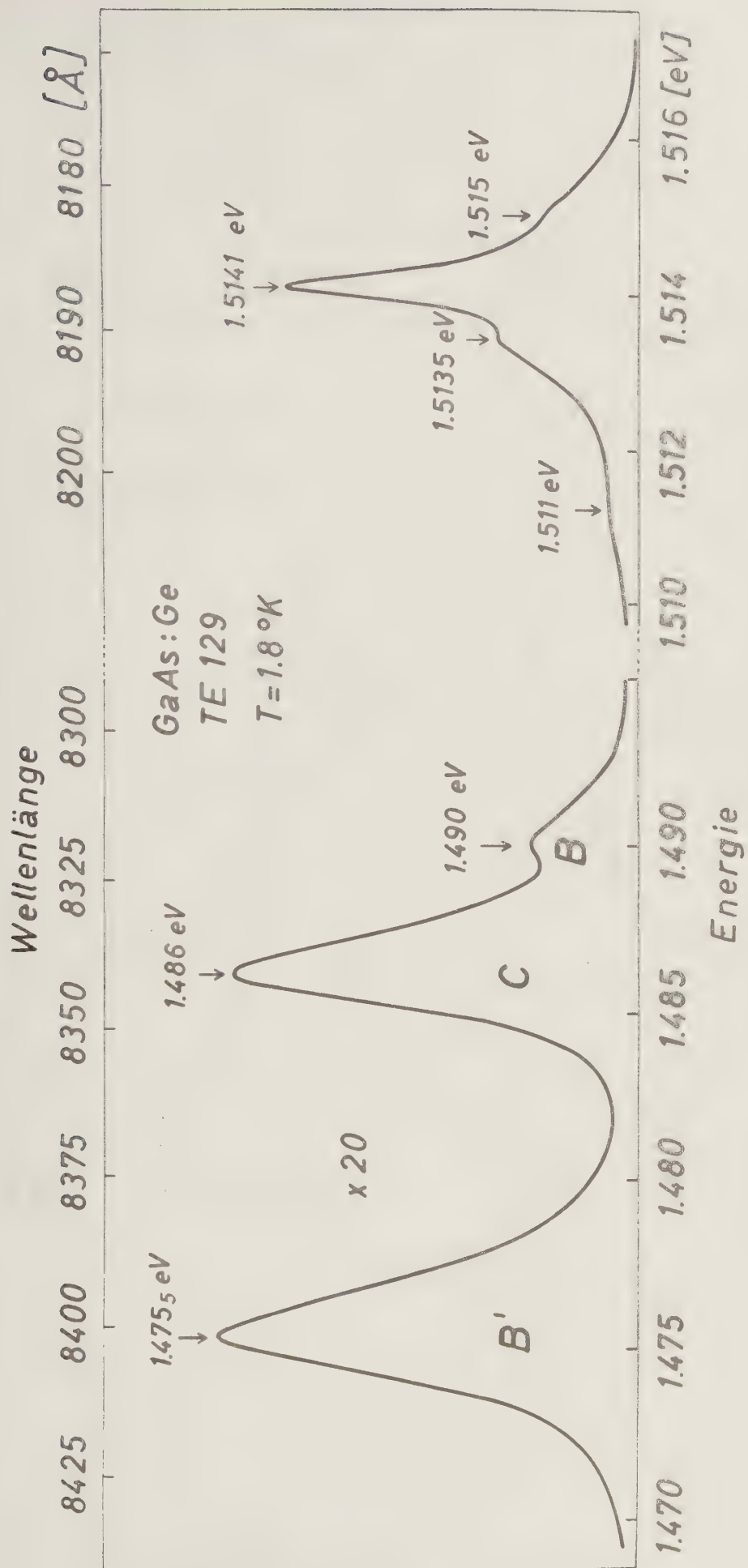


Bild 5

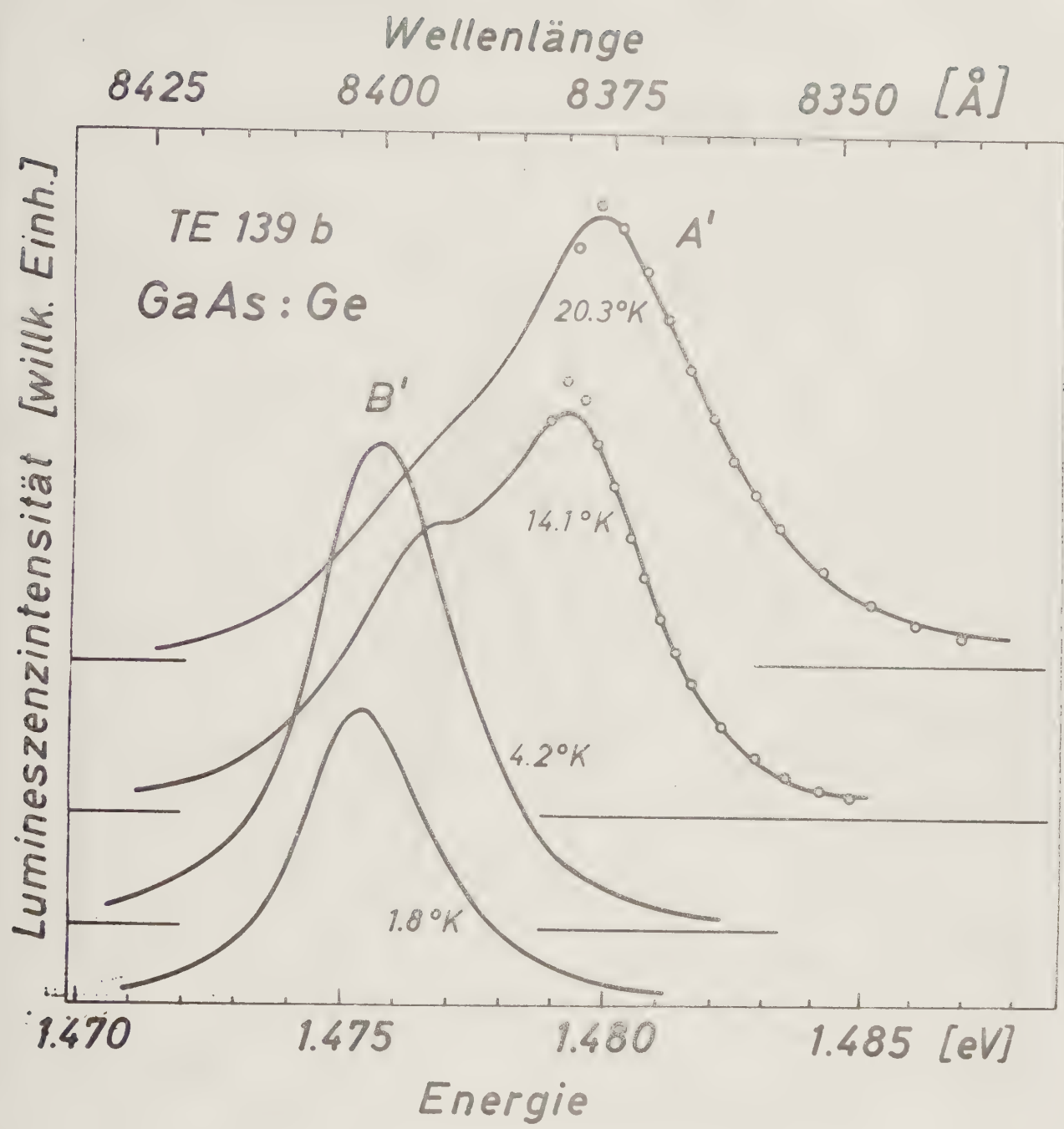


Bild 6

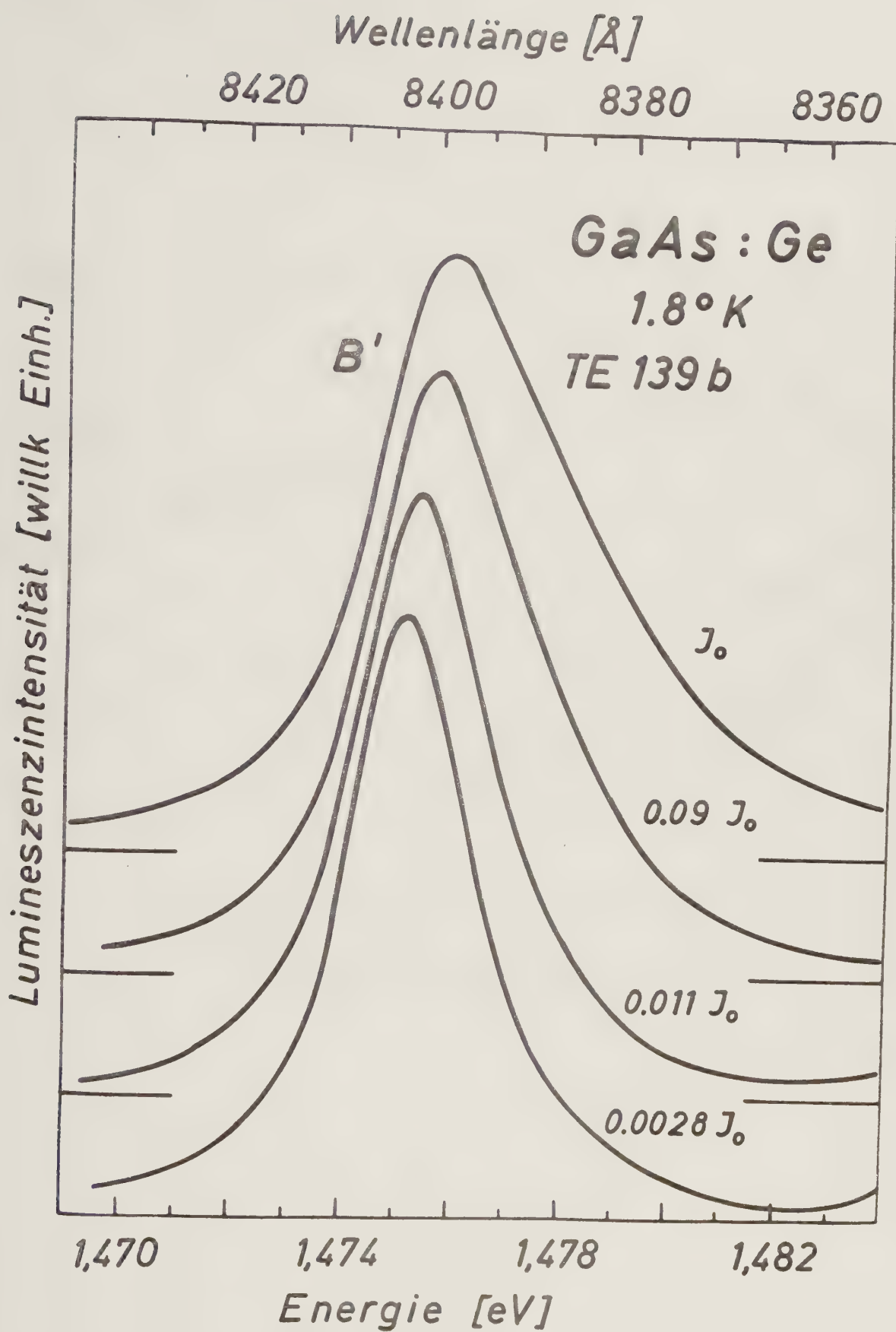


Bild 7

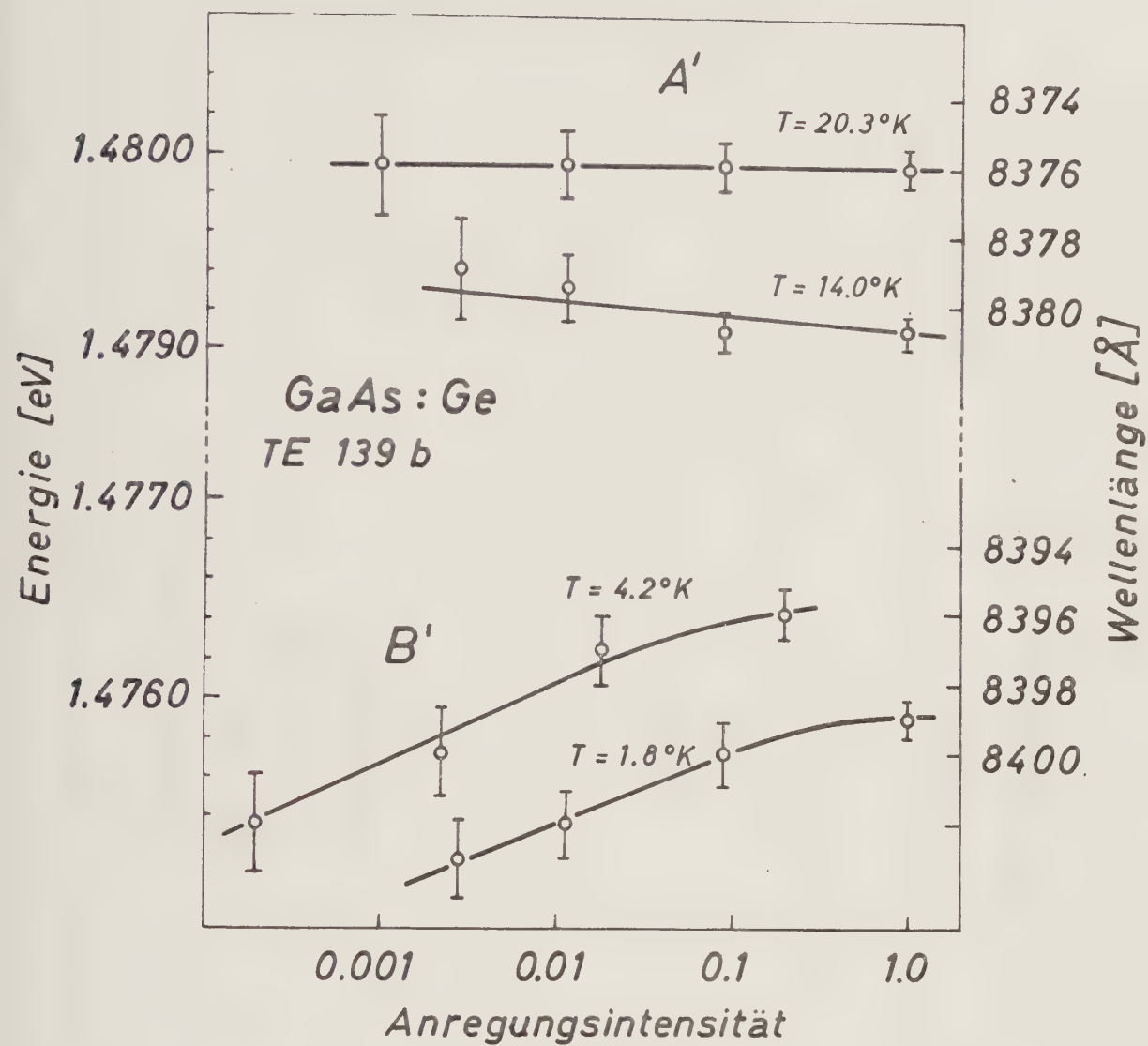


Bild 8

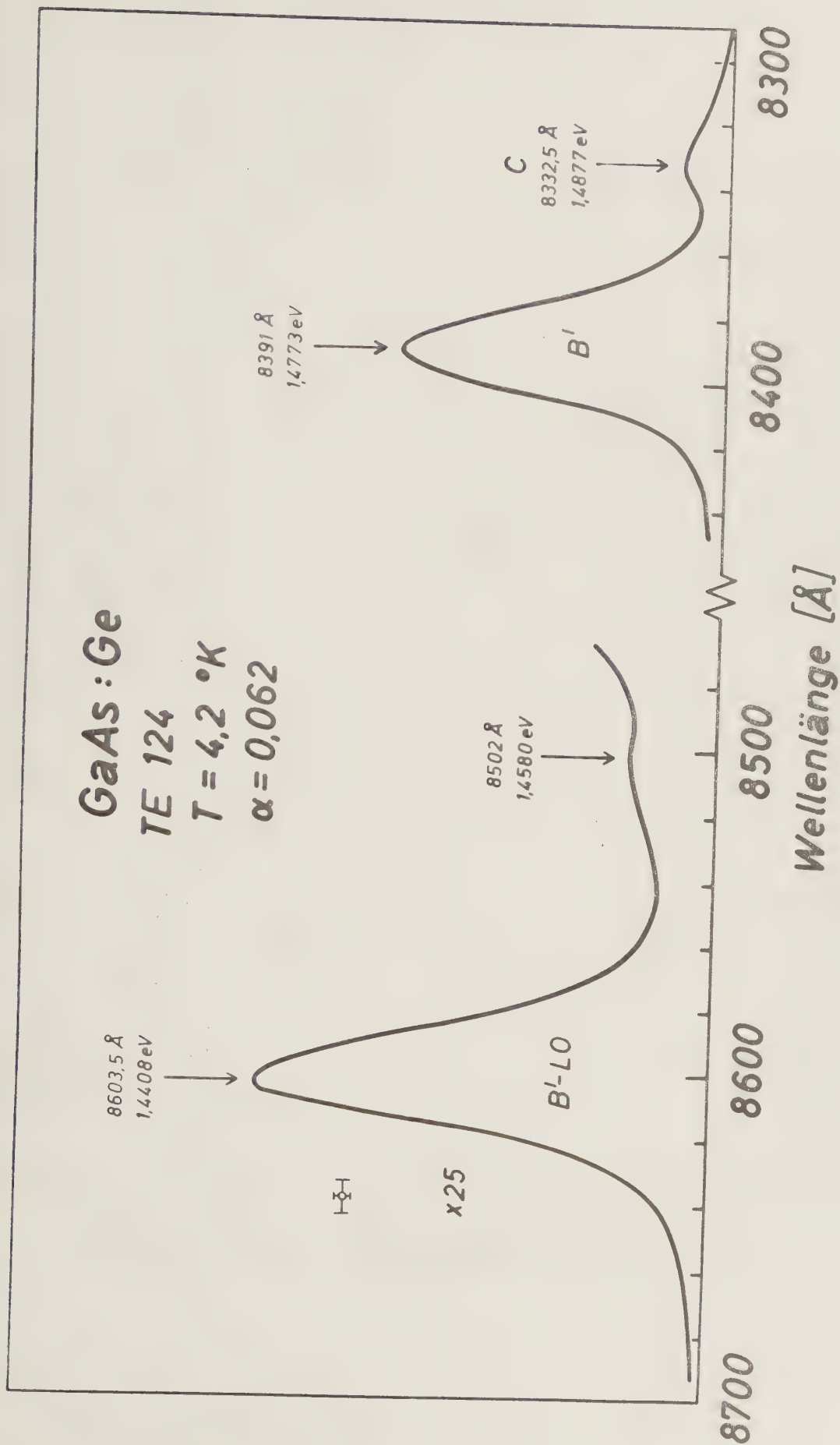
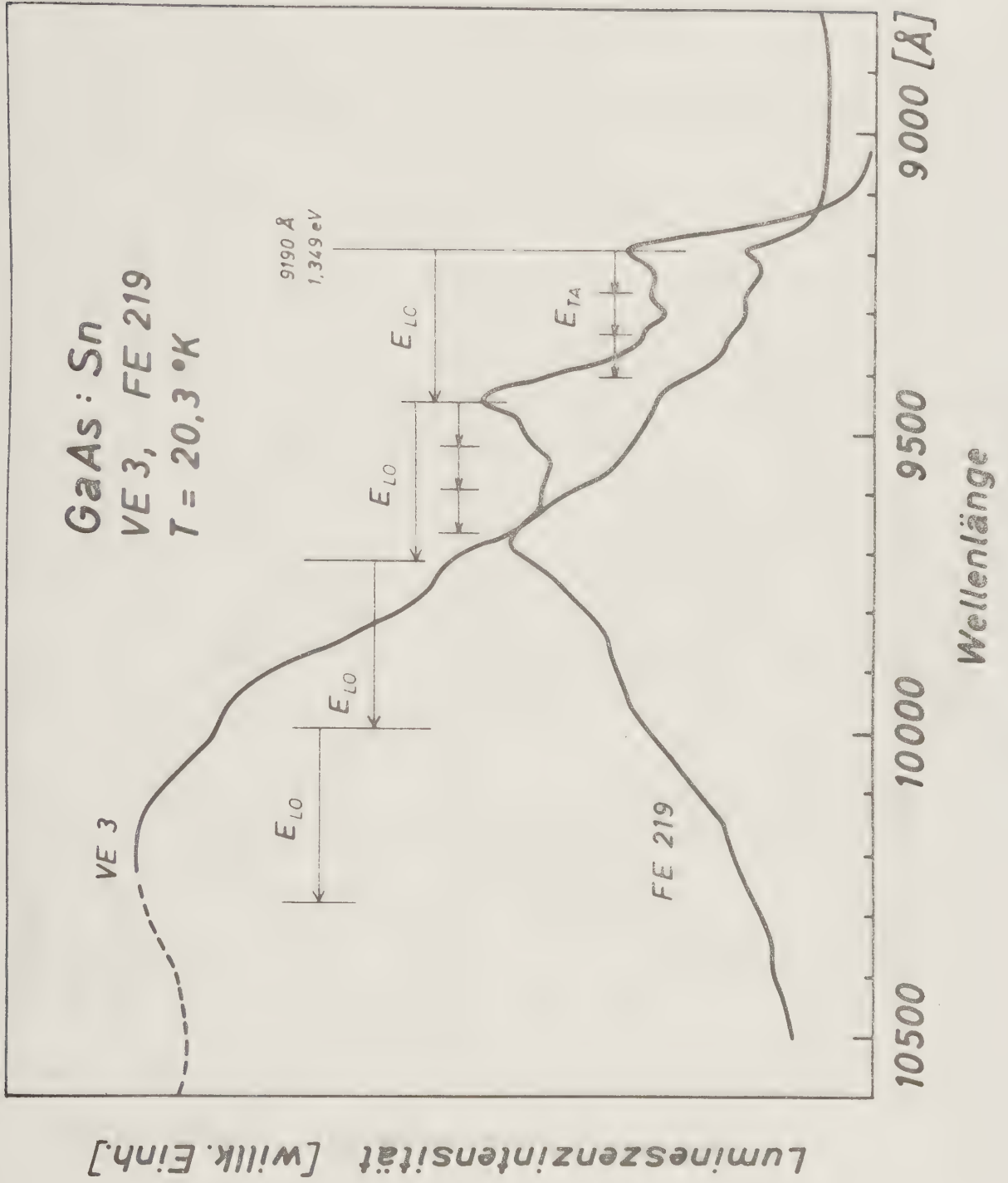
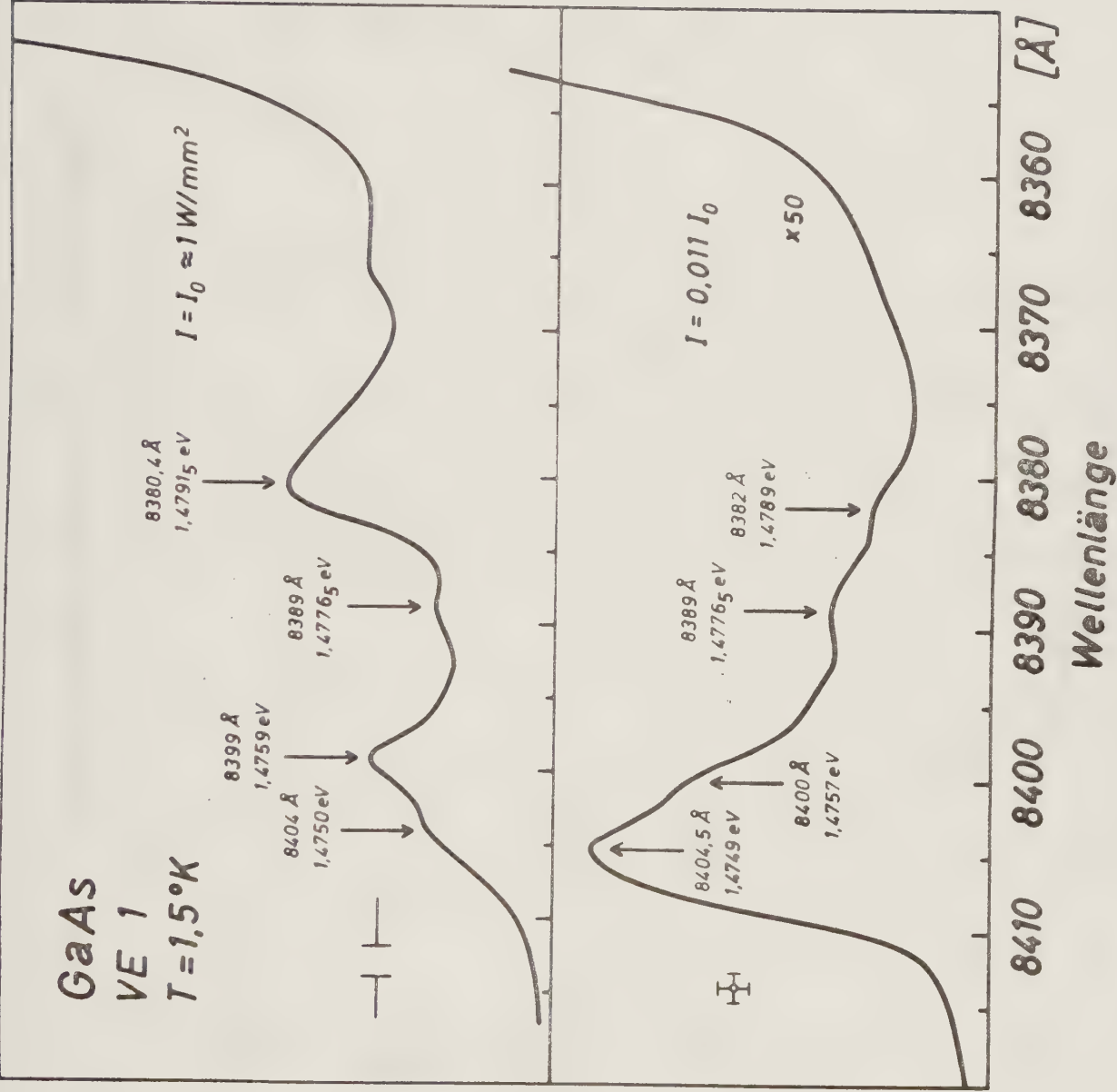


Bild 9

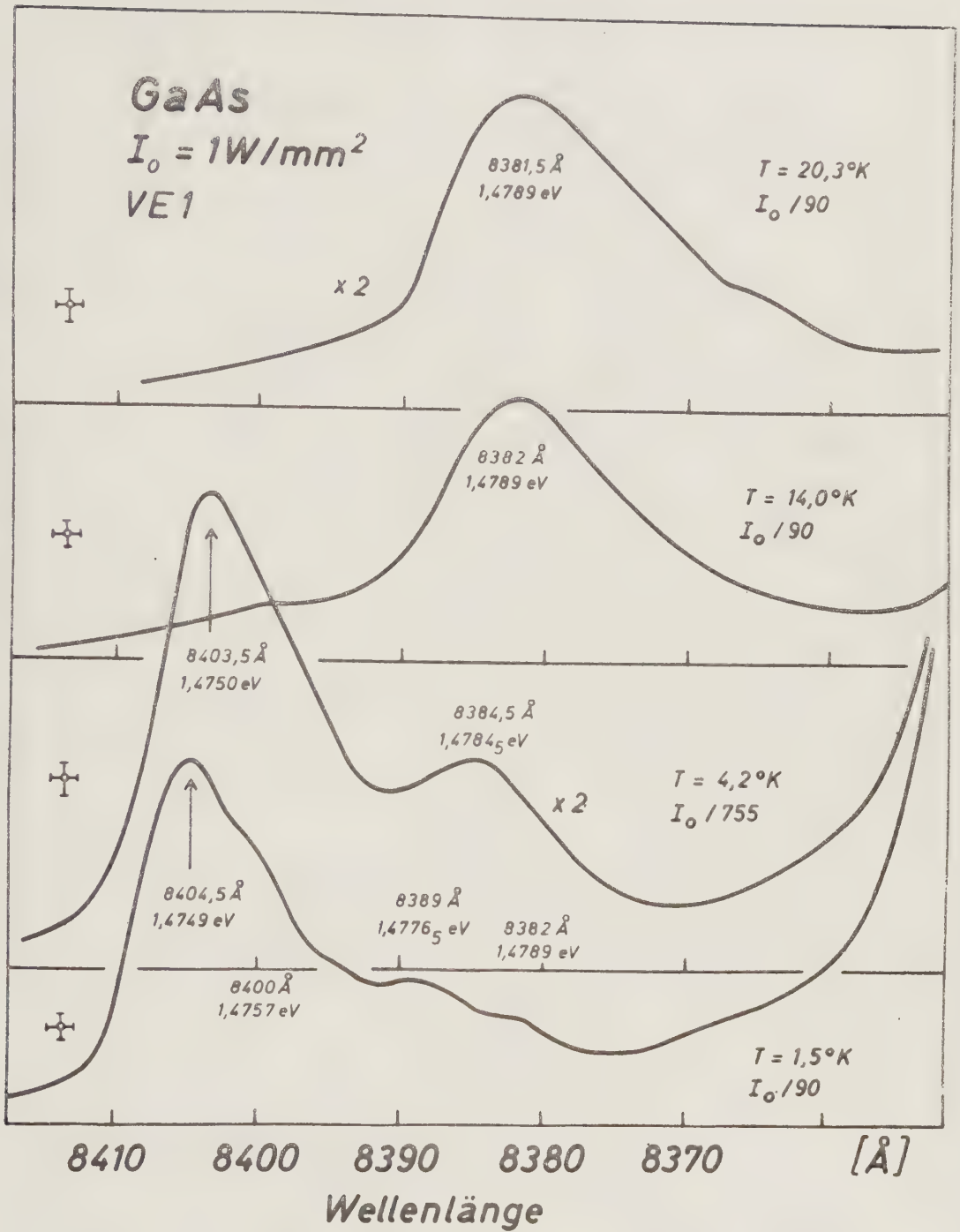


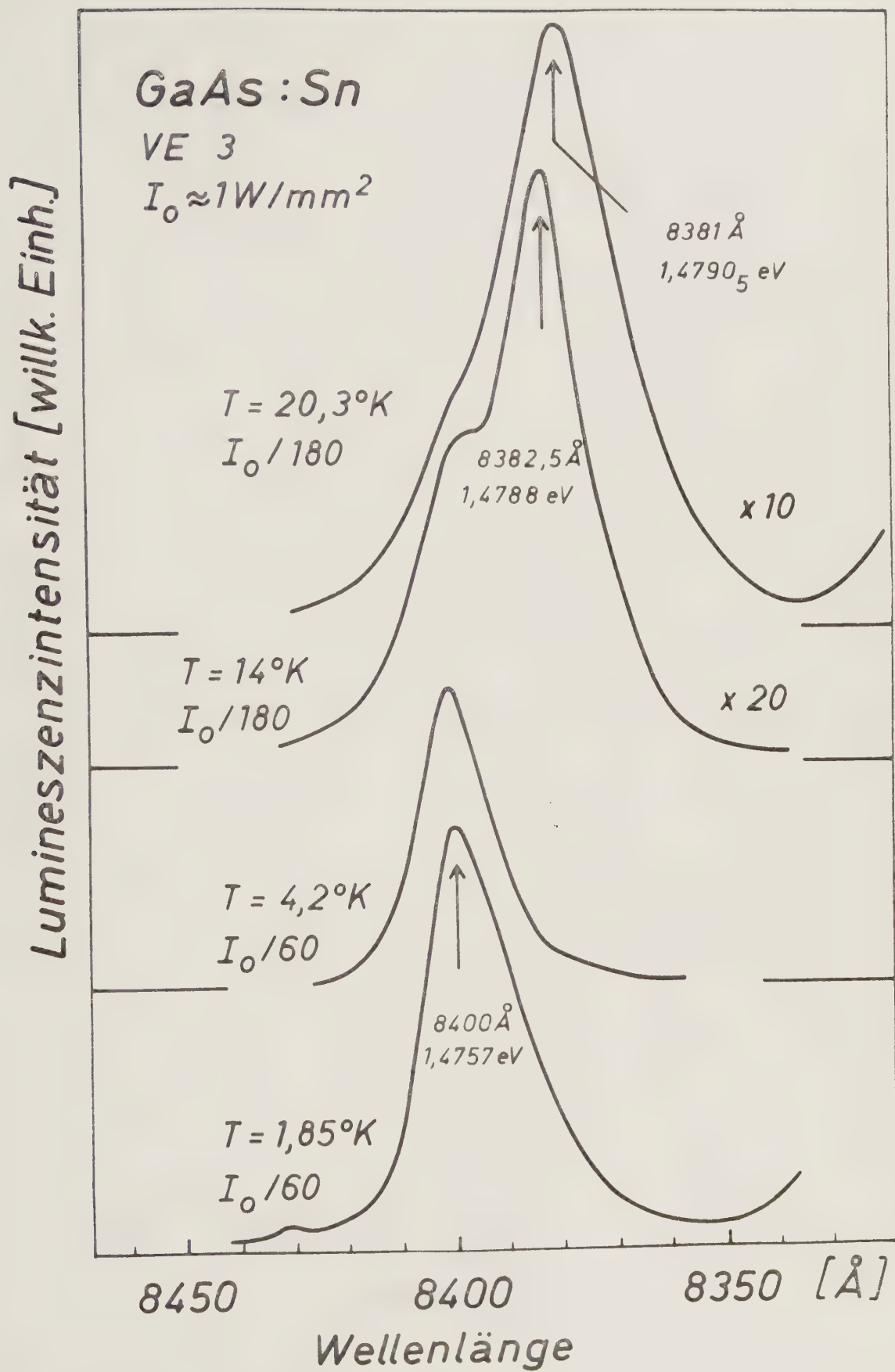
Lumineszenzintensität [willk. Einh.]



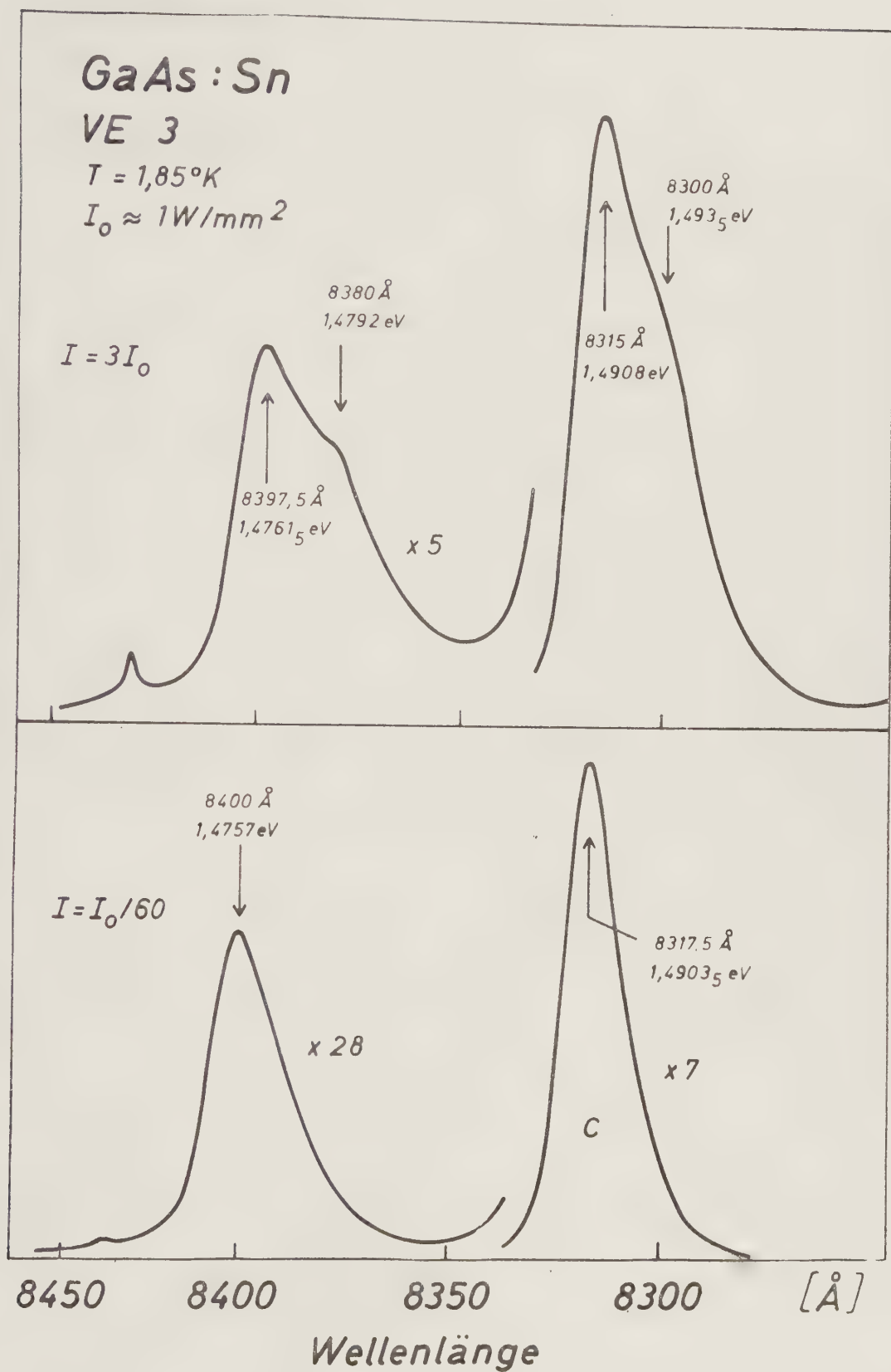
Wellenlänge

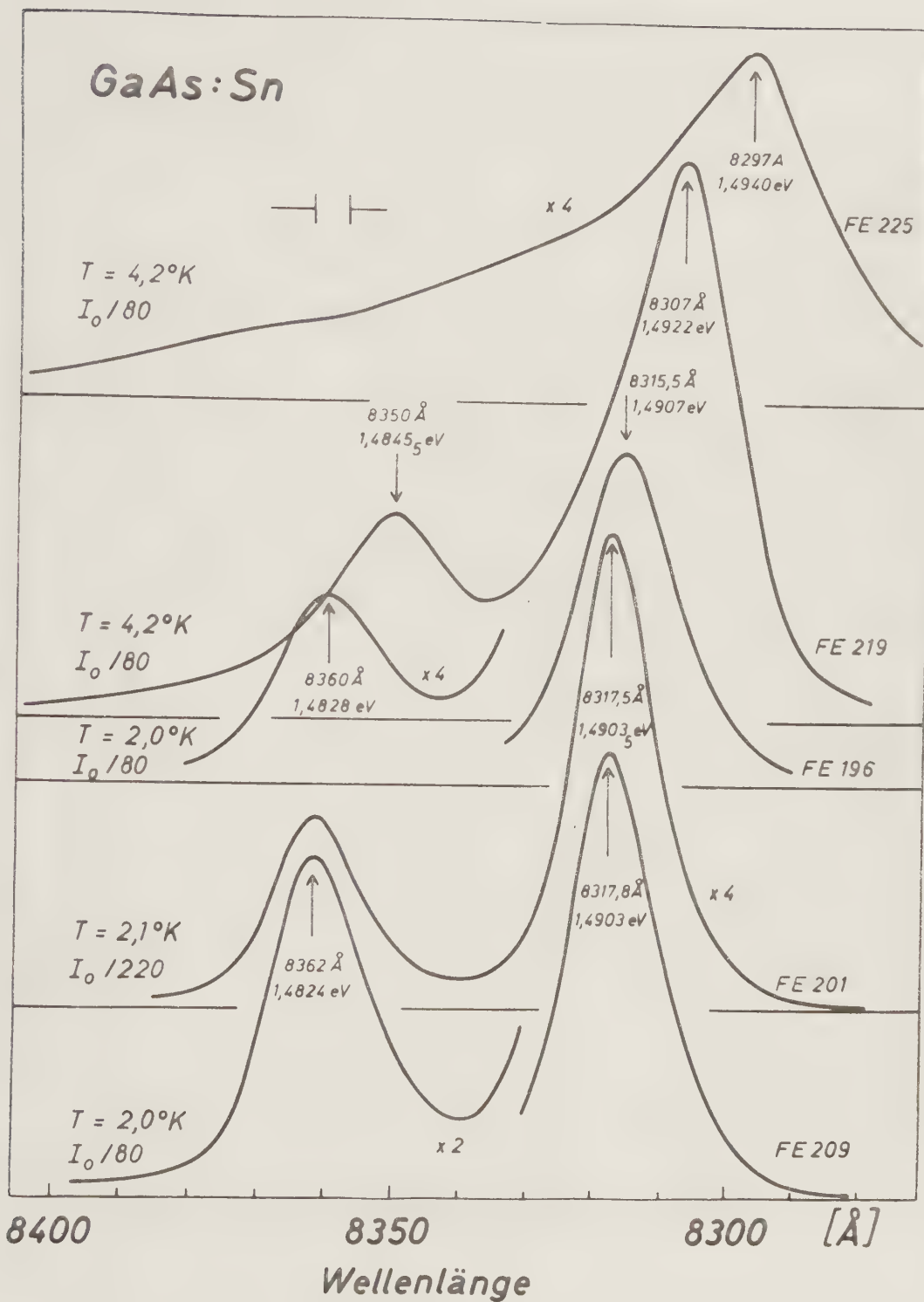
Lumineszenzintensität [willk. Einh.]

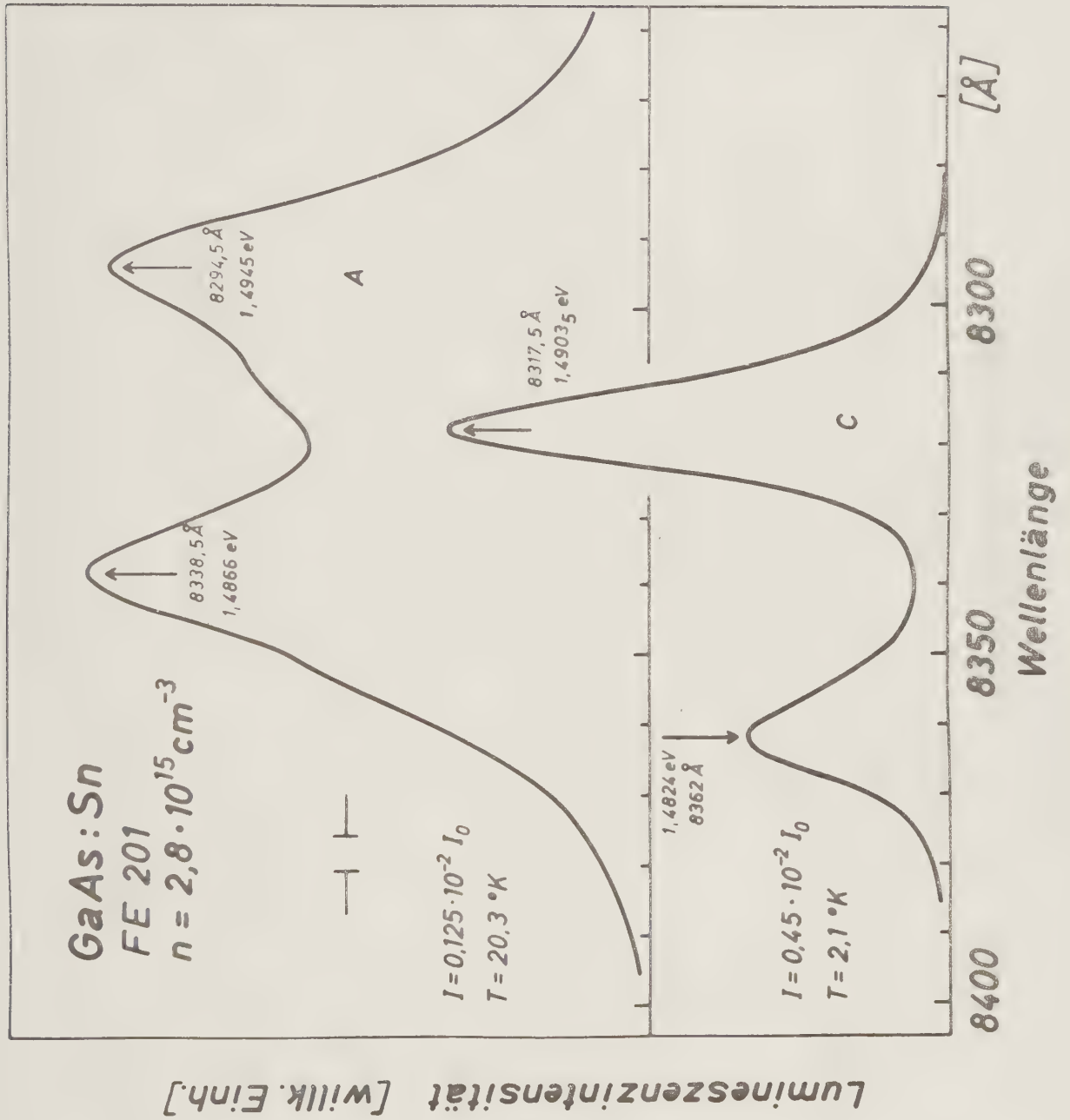




Lumineszenzintensität [willk. Einh.]







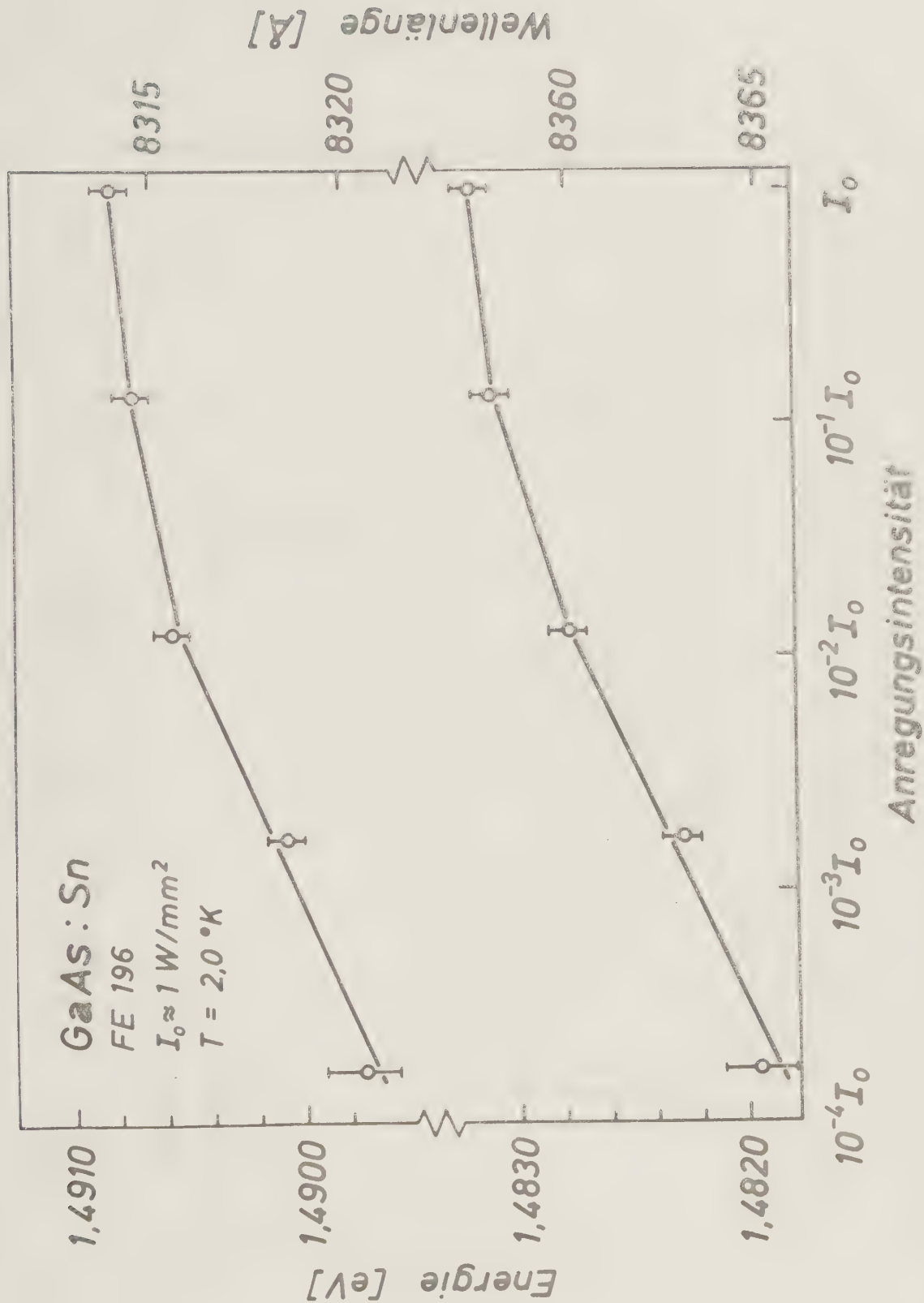


Bild 17

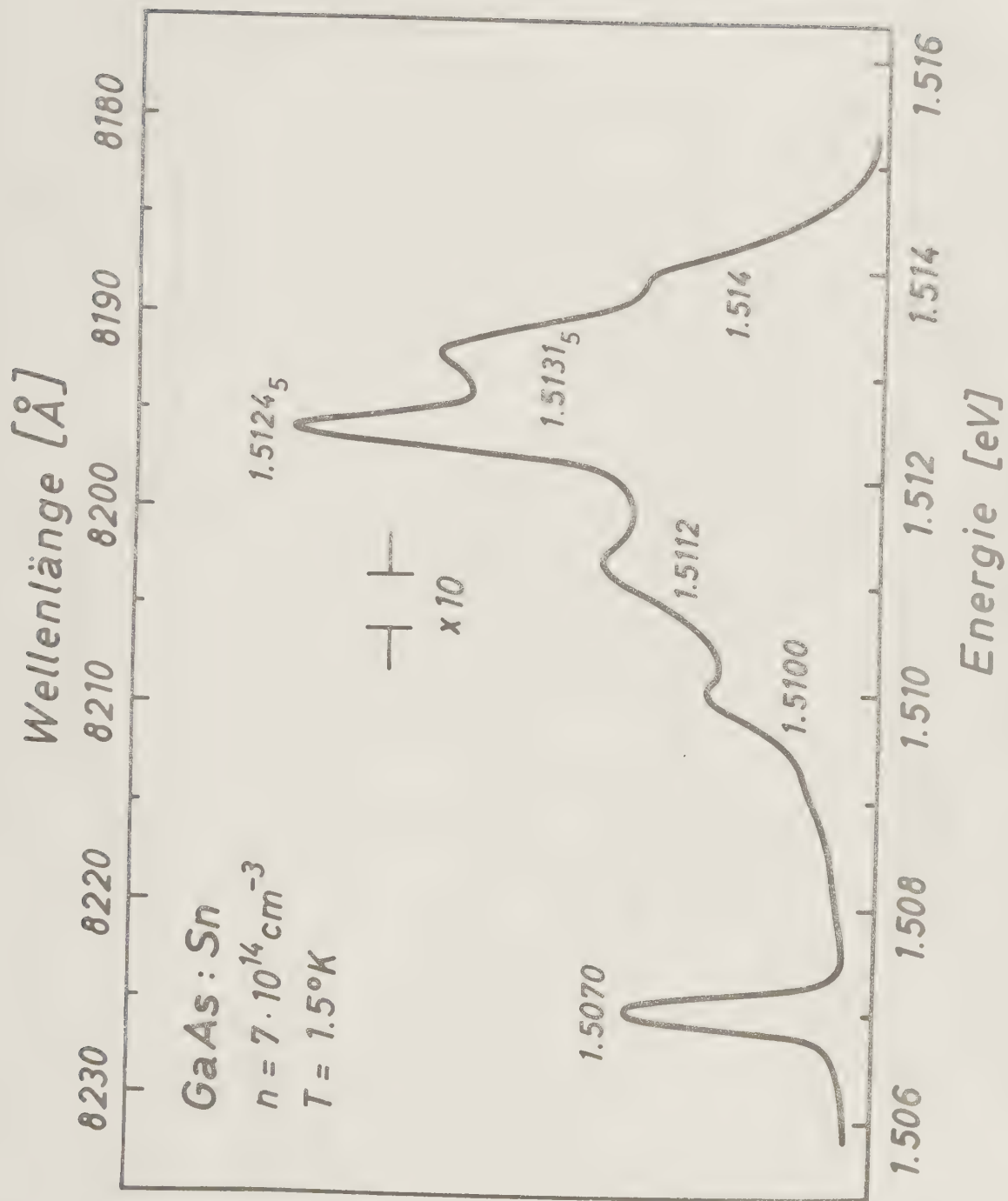
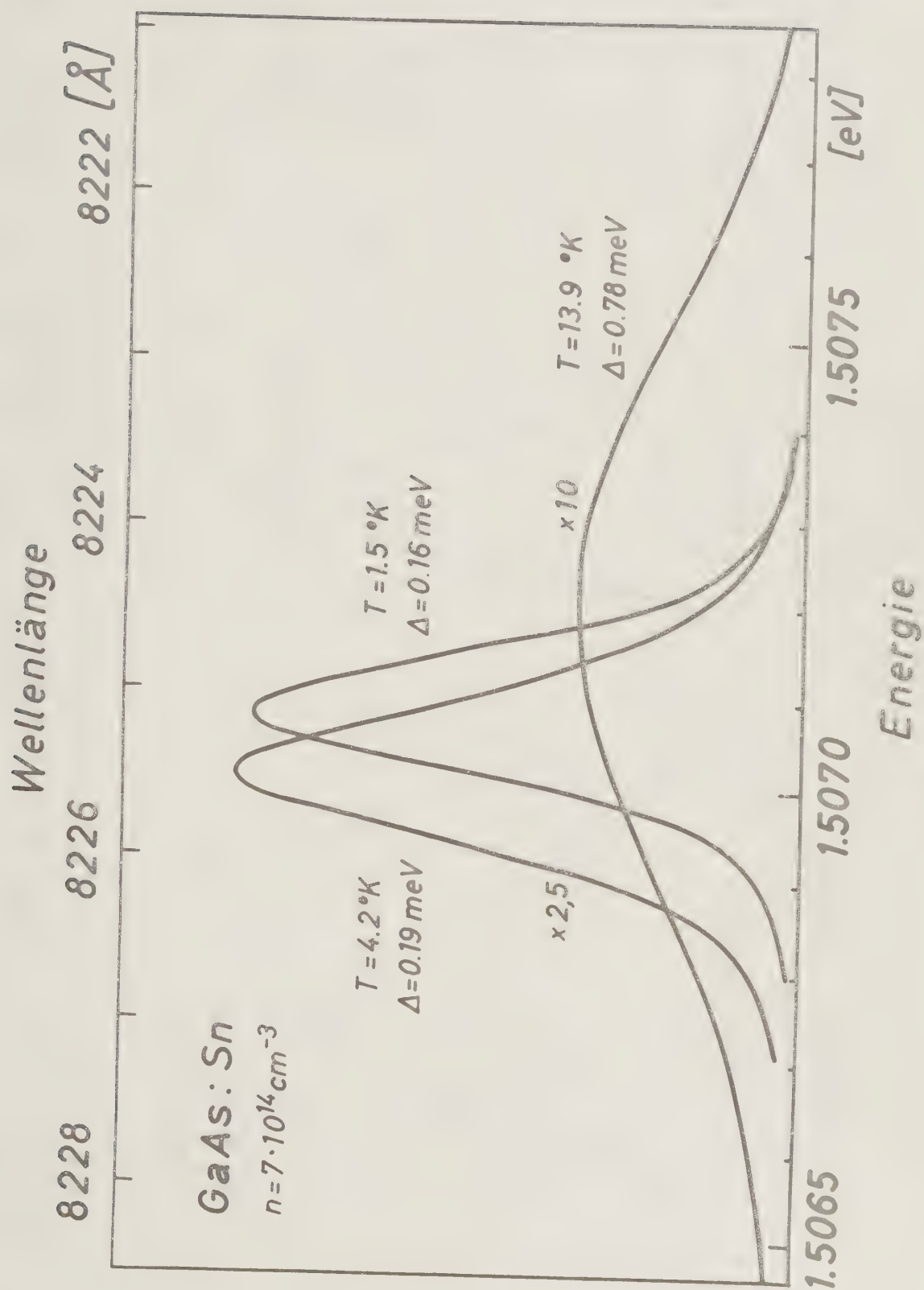
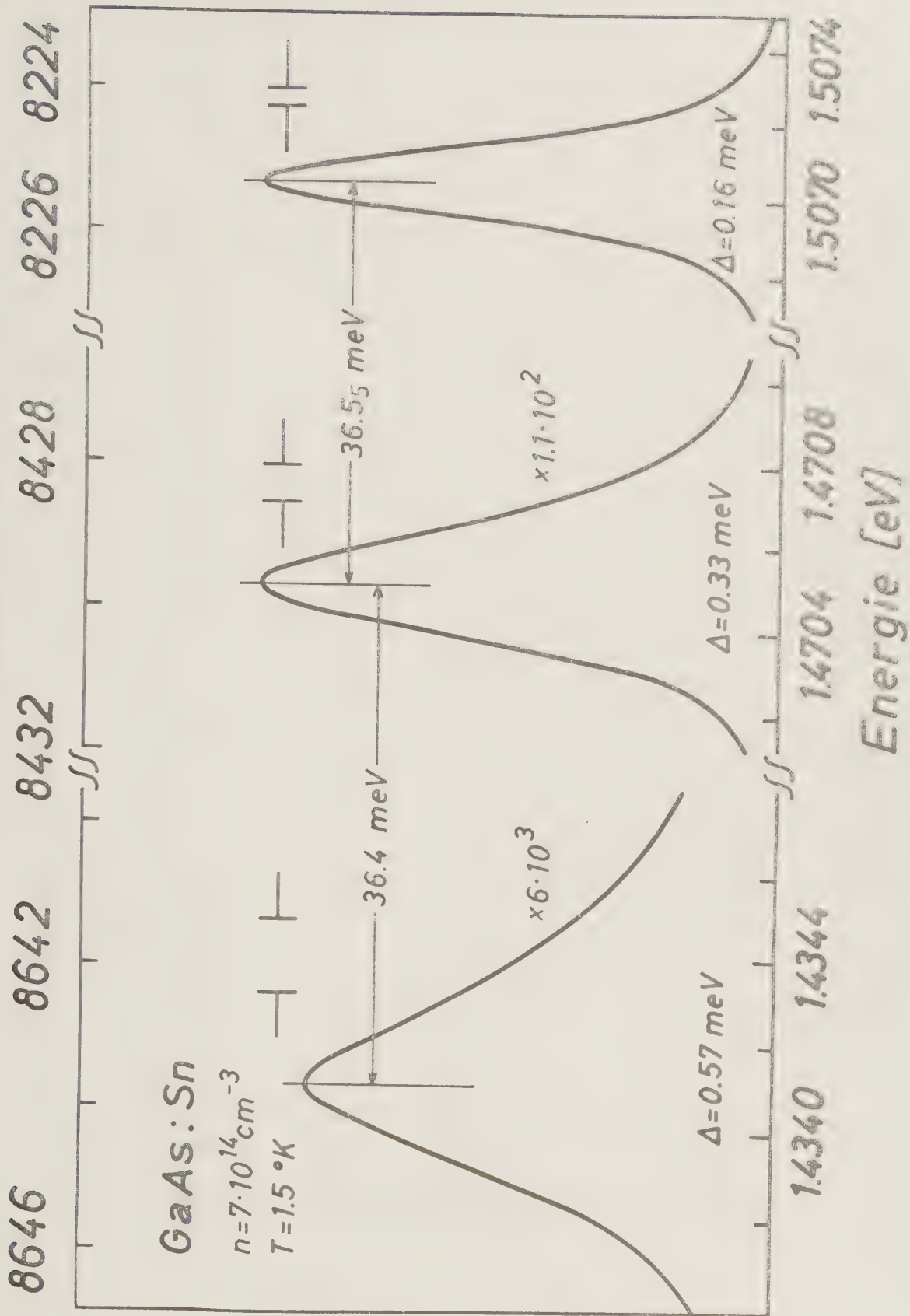


Bild 18



Wellenlänge [Å]



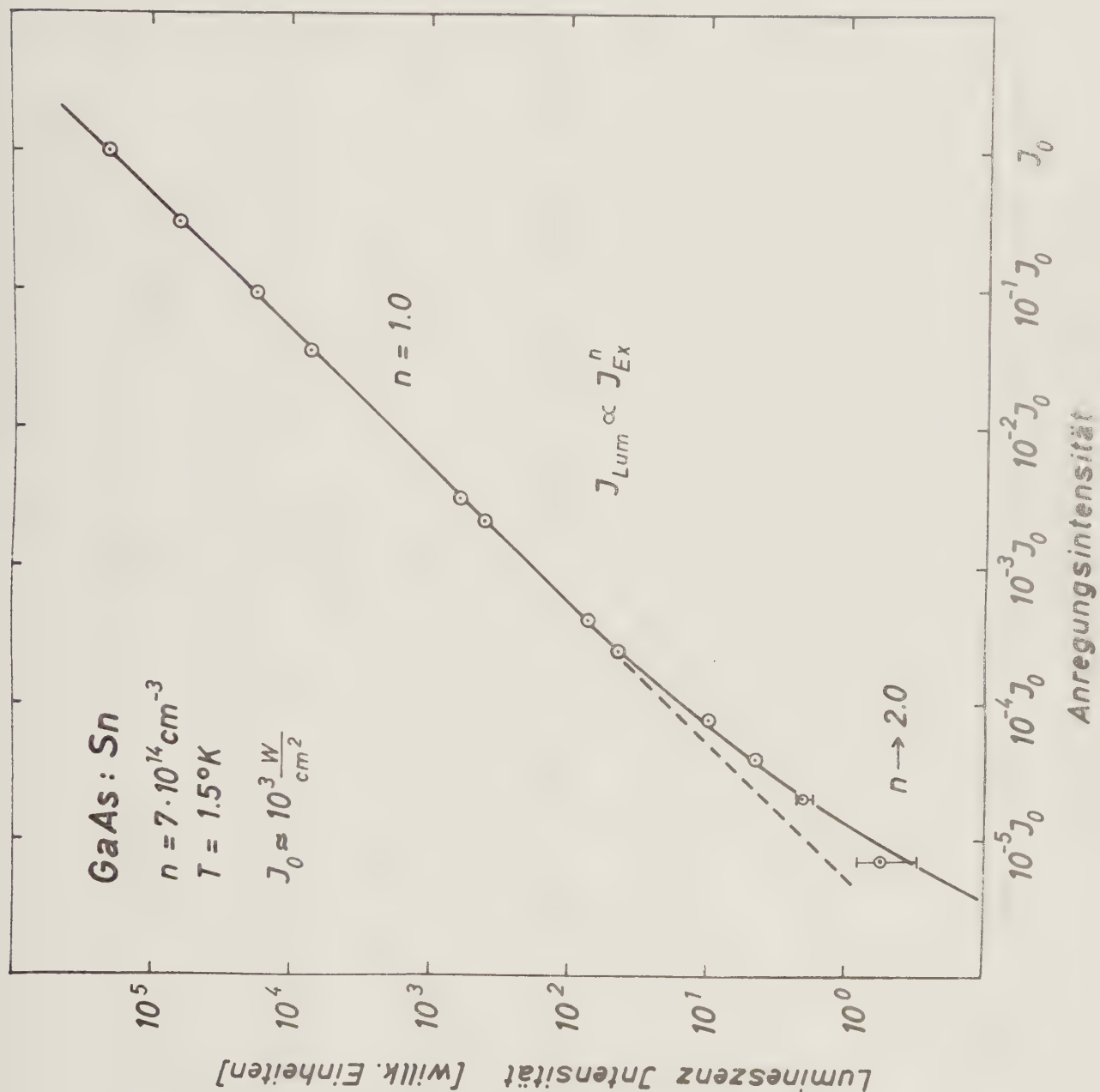


Bild 21

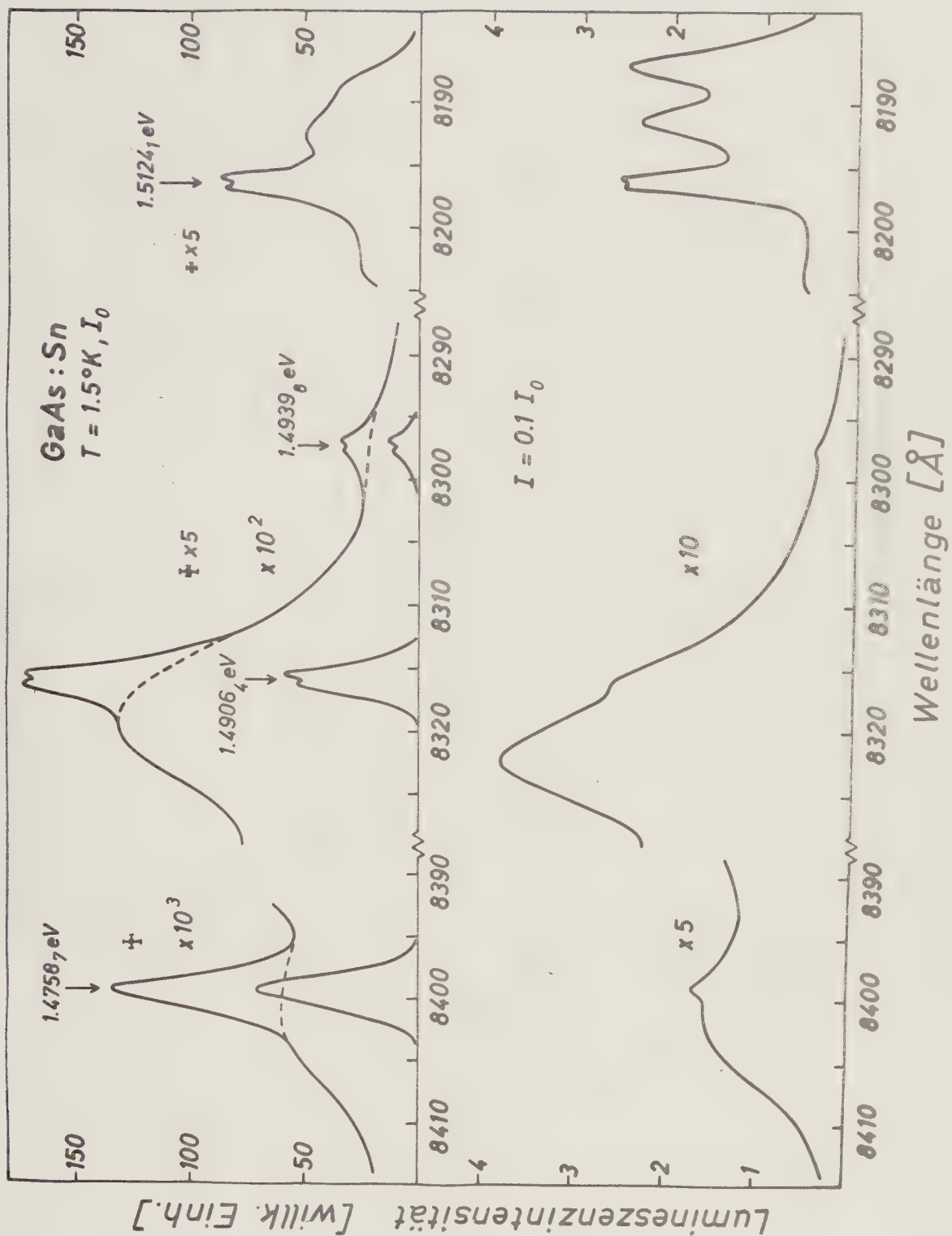
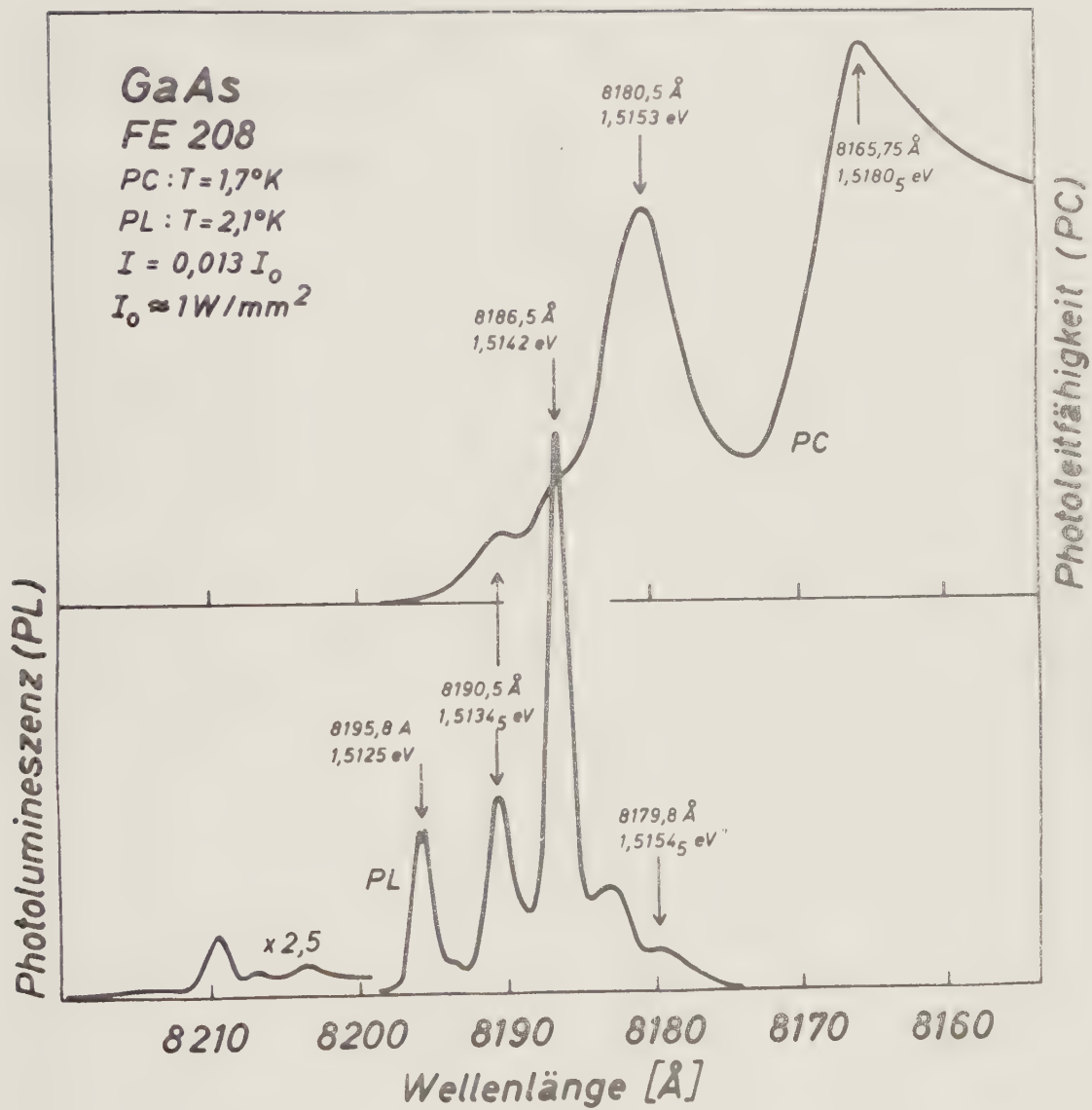
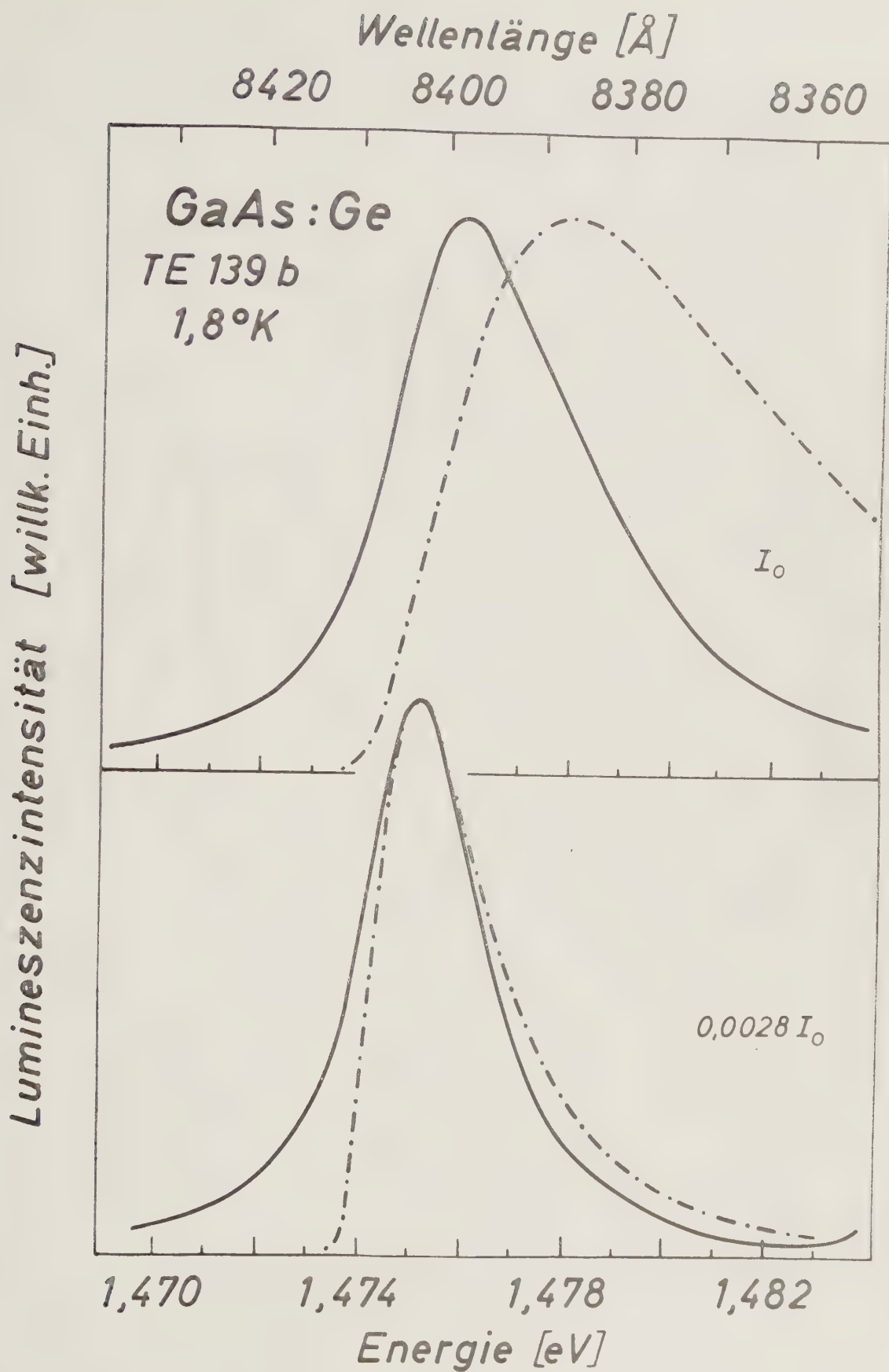
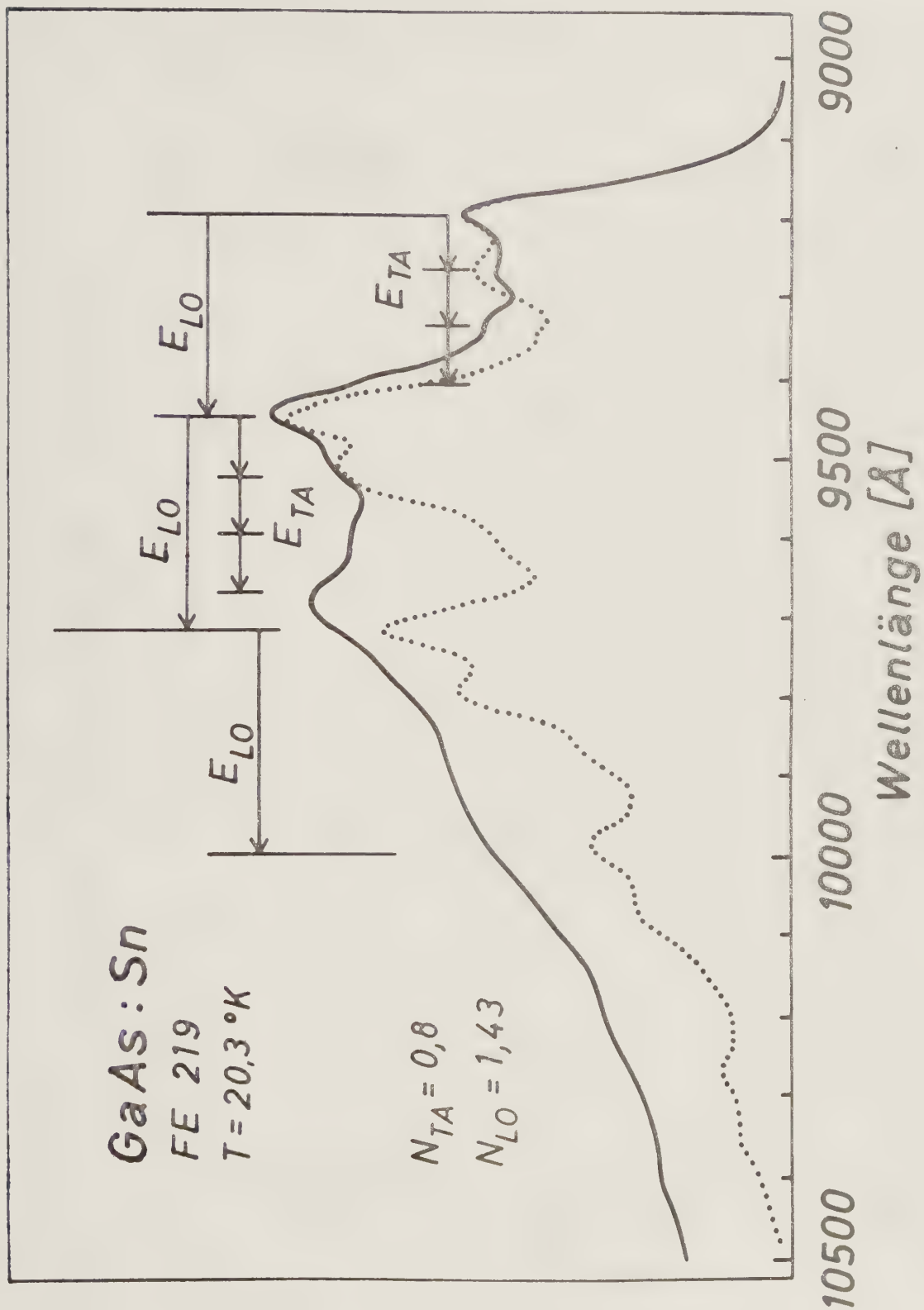


Bild 22







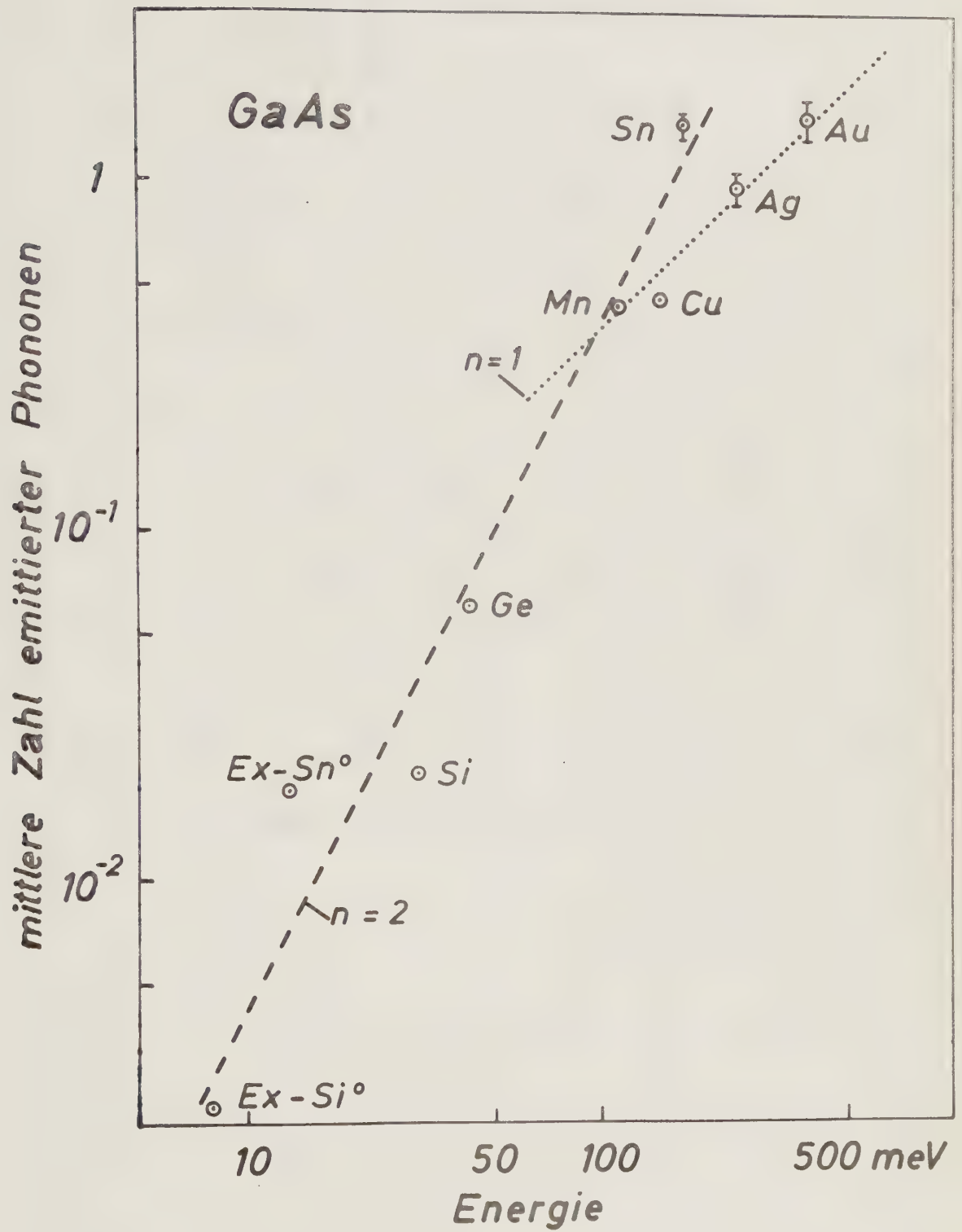
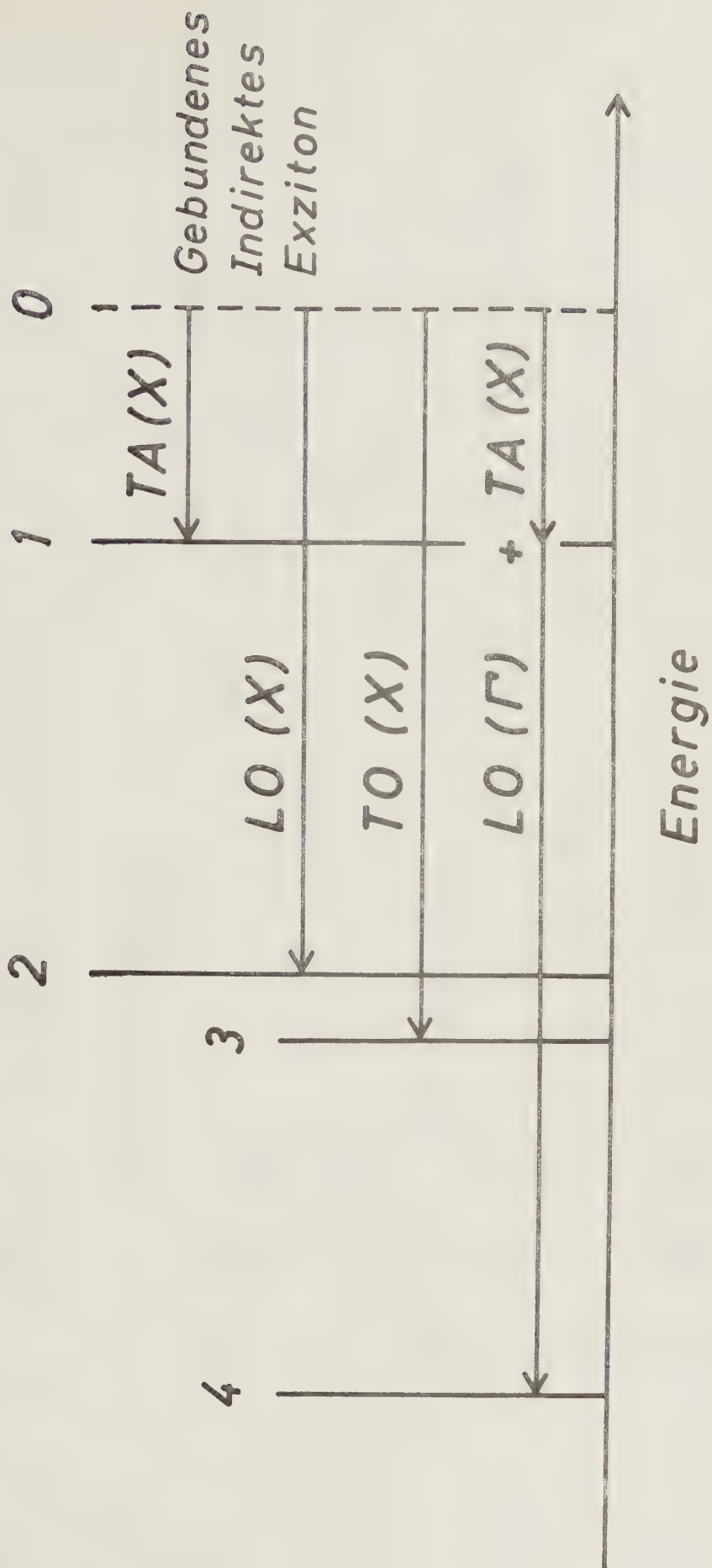
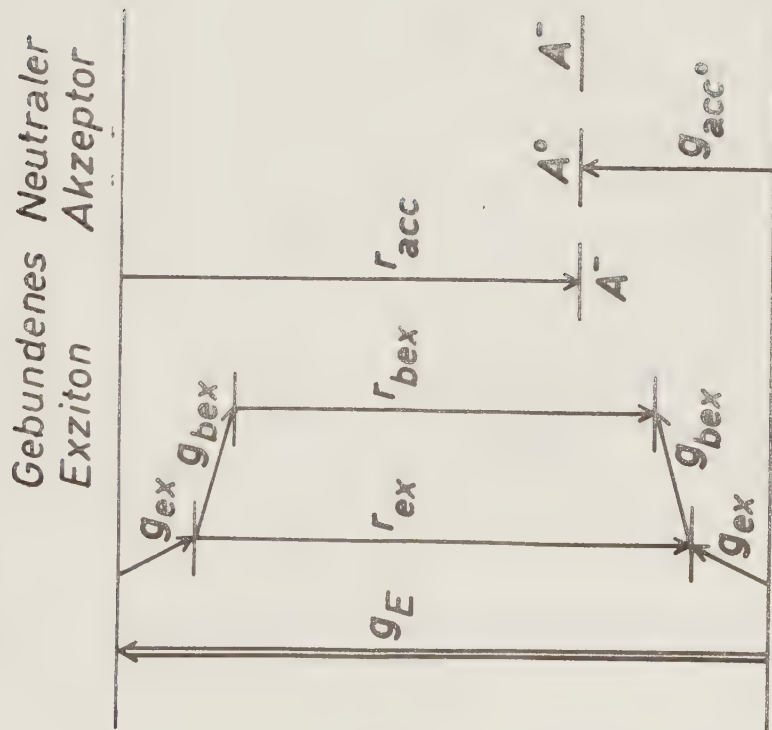


Bild 26



Freies Ionisierter
 Exziton Akzeptor
 Gebundenes Ionisierter
 Exziton Akzeptor



$$r_{bex} = \frac{c_o g^2}{1 + (1 + g)^{1/2} + cg}$$

$$g = \frac{4\tau_o}{n_o} gE$$

$$c = \frac{c_p}{2c_n} (1 + \tau_{ex} c_{bex} N_{acc})$$

$$c_o = \text{willk.}$$

Zum Schluss danke ich allen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben. Herr Prof. H.J. Queisser hat den Fortgang der Untersuchungen durch zahlreiche stimulierende Diskussionen gefördert; dies gilt ebenso für Herrn Prof. M. Pilhuhn.

Allen Kollegen im Institut danke ich für die stete Bereitschaft zur Zusammenarbeit. Ein besonders enger Kontakt bestand zu Herrn Dr. U. Heim, sowie zu den Herren Dipl. Phys. D. Bimberg, M. Blätte, N. Marschall und H. Zetsche, sowie zu Herrn P. Hiesinger.

Von verschiedener Seite habe ich GaAs-Kristalle zur Untersuchung erhalten. Dafür danke ich insbesondere Fraulein Dr. E. Grobe (FTZ, Darmstadt), Herrn W. Gramann (AEG-Telefunken, Heilbronn) und Herrn Dr. Stein (Varian, Palo Alto, USA).

Der Bau der Apparaturen wurde zu meiner vollsten Zufriedenheit von Herrn Sprater, Herrn Vogel sowie Herrn Meides und seinen Mitarbeitern ausgeführt. Herrn Müller sei für die laufende Unterstützung bei den Experimenten gedankt. Frau R. Winkler und Frau A. Diefenbach haben mir Zeichen- und Schreibarbeiten abgenommen, wofür ich herzlich danke.

Die Arbeit wurde unterstützt von der Frauenhofer-Gesellschaft, sowie vom SFB für Festkörper-Spektroskopie, Frankfurt-Darmstadt.

Lebenslauf

Am 9. April 1941 wurde ich in Reutlingen geboren. Meine Eltern sind der Dipl. Ing. Albert Schairer und seine Ehefrau Margarete, geb. Blessing.

Von 1947 bis 1951 besuchte ich die Volksschule und das Progymnasium in Pfullingen. Anschließend trat ich in das Johannes Kepler Gymnasium in Reutlingen ein und legte 1960 die Reifeprüfung ab.

Das Physik-Studium begann ich 1960 in Tübingen und setzte es in Berlin und Frankfurt a.M. fort. Die Diplomarbeit über Z-Photonen-Spektroskopie führte ich am Physikalischen Institut bei Herrn Prof. W.Martienssen aus, wo ich 1966 mit der Diplom-Prüfung abschloß.

Die Dissertation wurde Ende 1966 bei Herrn Prof. H.J.Queisser am selben Institut begonnen.

Unter meinen akademischen Lehrern waren in Tübingen die Professoren Krüger, Möllenstedt und Braunbek, sowie Pickert, Wielandt und Rüdorff. In Berlin waren es die Professoren Honerjäger und Grawert, in Frankfurt a.M. die Professoren Martienssen und Queisser.

